

UNIVERSIDADE NOVA de LISBOA
FACULDADE de CIÊNCIAS e TECNOLOGIA

Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera

***PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO UTILIZANDO COMO MATÉRIAS
PRIMAS RESÍDUOS FLORESTAIS e AGRÍCOLAS***

Autor:

David dos Santos Diniz

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências
e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para
obtenção do grau de Mestre em Bioenergia**

Orientador: Professor Doutor José Filipe dos Santos Oliveira

**Lisboa
2008**

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com a colaboração de diversos colegas, familiares e amigos que permitiram a reunião dos conhecimentos técnicos e das condições humanas e materiais necessárias à sua realização. Agradeço ao Doutor José Filipe dos Santos Oliveira, professor catedrático da UNL-FCT, pela orientação do presente trabalho e por ter incentivado e apoiado o candidato na realização deste projecto.

À Doutora Helena Margarida Nunes Pereira, professora catedrática do Instituto Superior de Agronomia, agradeço a disponibilidade dos meios materiais e humanos para a realização da parte experimental deste trabalho e apoio manifestado.

À Doutora Isabel Maria Sanches de Miranda, Assessora principal do Instituto Superior de Agronomia, agradeço todo o empenho e apoio como co-orientadora deste trabalho.

Ao Engenheiro António Leitão, do Laboratório de Tecnologia Agrícola do Instituto de Investigação Científica Tropical, os meus agradecimentos pela realização dos ensaios para determinação da composição química dos substratos de resíduos florestais e agrícolas.

À Doutora Benilde Simões Mendes, professora associada da UNL-FCT, por ter proporcionado os meios materiais e humanos para a realização dos testes de fermentação no laboratório de Ecotoxicologia do Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera.

Ao Doutor Nuno Lapa, professor auxiliar e ao Engenheiro João Morais, assistente, da UNL-FCT, pelo apoio incansável na realização dos ensaios de fermentação, que constituem igualmente parte significativa deste trabalho.

À Sr.^a Rita Braga, técnica do GDEH – FCT-UNL, e à Sr.^a Rosa Pinto auxiliar de laboratório do GDEH, pelo apoio na realização dos primeiros ensaios experimentais desta tese.

À Sr.^a Joaquina, técnica do laboratório de análises físico-químicas do Departamento de engenharia Florestal do Instituto Superior de Agronomia, pelo apoio dado na realização dos ensaios para determinação da composição química dos materiais utilizados.

Ao Sr. António Marques, do laboratório da Companhia Logística de Combustíveis, pela colaboração e apoio dado ao candidato na realização dos ensaios de hidrólise dos resíduos florestais e agrícolas.

Aos meus pais e irmão pelo apoio sempre manifestado.

À minha mulher, pelas privações impostas para o cumprimento deste projecto pessoal.

Finalmente, dedico todo o meu esforço na realização deste trabalho à minha filha Marta, na esperança que ela possa compreender a motivação de levar uma ideia um pouco mais além.

Monte da Caparica, 01 de Fevereiro 2008

David dos Santos Diniz

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo principal, o estudo dum processo químico para a produção de álcool etílico (bioetanol), a utilizar como aditivo nas gasolinas consumidas em Portugal no sector dos transportes.

Como matéria prima foram utilizados resíduos florestais e agrícolas. Amostras de madeira de eucalipto, pinheiro e misturas destas, constituíram os resíduos florestais utilizados. Como resíduos agrícolas foram utilizadas cascas, polpa de maçãs e peras.

A metodologia utilizada foi a seguinte:

- Determinação da composição físico-química dos resíduos florestais;
- Pré-hidrolise e hidrólise química dos resíduos florestais e agrícolas;
- Fermentação em descontinuo dos substratos e misturas;
- Avaliação do rendimento em etanol nos ensaios de fermentação;
- Avaliação do rendimento em etanol numa unidade industrial;
- Estudo da aplicação do etanol como aditivo de gasolinas consumidas em Portugal;
- Avaliação dos custos de produção do etanol a partir de resíduos lenhocelulósicos;

A composição química dos resíduos florestais variou entre os valores máximos e mínimos seguintes:

Eucalipto: cinzas 0,2-0,4%, extractivos totais 3,0-9,3%, lenhina 19,8-26,5%, hemiceluloses 18,8-19,0%, celulose 34,0%-40,6%.

Pinheiro: cinzas 0,2-0,3%, extractivos totais 6,5-8,7%, lenhina 27,5-28,2%, hemiceluloses 9,8-19,1%, celulose 38,8-42,4%

Amostras compósitas de eucalipto e pinheiro: cinzas 0,2-0,5%, extractivos totais 4,6-9,3%, lenhina 23,3-26,1%, hemicelulose 14,3-17,0%, celulose 38,0-41,0%.

As pré-hidrolises e hidrolises dos materiais celulósicos foram efectuadas com ácido sulfúrico a 30% (p/v) e 72% (p/v) respectivamente. A eficiência dos ensaios realizados variou entre 63% e 77%.

A fermentação dos substratos foi efectuada em descontinuo e como agentes de fermentação foram utilizadas leveduras de padeiro (*Saccharomyces cerevisiae*). A eficiência dos ensaios realizados variou entre 60,1% e 72,5%, e os rendimentos obtidos foram respectivamente de 9,2, 7,6, 8,2, 6,2, e 3,6 (kg de etanol/100kg) de matéria seca.

A disponibilidade dos resíduos utilizados é uma realidade em Portugal. O seu aproveitamento de um modo sustentável, para o fim descrito, pode contribuir para a redução da nossa dependência energética e consequentemente para a redução das emissões de gases com efeito de estufa.

Palavras chave: *Eucalipto, Pinheiro, composição físico-química, eficiência, rendimento, leveduras, hidrólise química, peras, maçãs, processo químico, álcool etílico, fermentação, efeito de estufa.*

ABSTRACT

The main purpose of this work was the study of a chemical process for the production of ethyl alcohol (bioethanol), to be used as an additive in the gasoline consumed in Portugal at the sector of transports.

As raw material, forest and agricultural residues were used. Samples of eucalyptus wood, pine tree and mixtures of both, formed the used forest residues. The agricultural residues used were peels and pulp of pears and apples.

The following methodology was used:

- Determination physical and chemical composition of the forest residues;
- Pre-hydrolysis and chemical hydrolysis of the forest and agricultural residues;
- Discontinuous fermentation of the substrate and mixture;
- Evaluation of the ethanol yield at the fermentation process;
- Evaluation of the ethanol yield from bioethanol plant;
- Ethanol studies as an additive in gasoline consumed in Portugal;
- Determining the cost of production ethanol from lignocellulosic feedstocks;

The average wood composition ranged of the forest residues was:

Eucalyptus: ash 0,2-0,4%, total extractives 3,0-9,3%, lignin 19,8-26,5%, hemicelluloses 18,8-19,0%, cellulose 34,0-40,6%.

Pine tree: ash 0,2-0,3%, total extractives 6,5-8,7%, lignin 27,5-28,2%, hemicelluloses 9,8-19,1%, cellulose 38,8-42,4%.

Mixtures (eucalyptus and pine tree): ash 0,2-0,5%, total extractives 4,6-9,3%, lignin 23,3-26,1%, hemicelluloses 14,3-17,0%, cellulose 38,0-41,0%.

The pré-hydrolysis and hydrolysis of the cellulosic material were performed, respectively with sulphuric acid at 30% (p/v) and 72% (p/v). The performance ranged was 63%-77,0%.

The substrate fermentation was performed in discontinuous way and as fermentation agents baker's yeasts were used (*Saccharomyces cerevisiae*). The performance ranged in fermentation process was 60,1%-72,5% and the yields after fermentation were 9,2, 7,6, 8,2, 6,2 and 3,6 (kg de ethanol /100 kg DM).

The availability of the used residues is a reality in Portugal. Its utilization can, in a sustainable way, for the purpose described, contribute to our energy dependency reduction and consequently to reduction of gas with greenhouse effect emission.

Keywords: *Eucalyptus, Pine tree, physical and chemical composition, performance, yield, yeasts chemical hydrolysis, pears, apples, chemical process, etyl alcohol, fermentation, greenhouse*

Simbologia e Notações

<i>ha</i>	-----	<i>hectare</i>
<i>L</i>	-----	<i>litro</i>
<i>%</i>	-----	<i>percentagem</i>
<i>p</i>	-----	<i>peso</i>
<i>v</i>	-----	<i>volume</i>
<i>s</i>	-----	<i>segundo</i>
<i>h</i>	-----	<i>hora</i>
<i>min</i>	-----	<i>minuto</i>
<i>t</i>	-----	<i>tonelada</i>
<i>kg</i>	-----	<i>quilograma</i>
<i>g</i>	-----	<i>grama</i>
<i>kJ</i>	-----	<i>quilojoule</i>
<i>cal</i>	-----	<i>caloria</i>
<i>MJ</i>	-----	<i>megajoule</i>
<i>m</i>	-----	<i>massa</i>
<i>kcal</i>	-----	<i>quilocaloria</i>
<i>GWh</i>	-----	<i>giga watt hora</i>
<i>MW</i>	-----	<i>mega watt</i>
<i>°C</i>	-----	<i>grau Celsius</i>
<i>PCS</i>	-----	<i>-poder calorífico superior</i>
<i>PCI</i>	-----	<i>-poder calorífico inferior</i>
<i>C</i>	-----	<i>carbono</i>
<i>H</i>	-----	<i>hidrogénio</i>
<i>O</i>	-----	<i>oxigénio</i>
<i>S</i>	-----	<i>enxofre</i>
<i>CH₄</i>	-----	<i>metano</i>
<i>Co</i>	-----	<i>monóxido de Carbono</i>
<i>Co₂</i>	-----	<i>dióxido de carbono</i>
<i>H₂O</i>	-----	<i>água</i>

Simbologia e Notações

<i>Mtep</i>	-----milhares de toneladas equivalentes de petróleo
<i>DGRF</i>	-----Direcção Geral de Recursos Florestais
<i>IFN</i>	-----Instituto Florestal Nacional
<i>NUT's</i>	-----Nomenclatura de Unidades Territoriais para fins estatísticos
€	-----euro
μm	-----micrometro
μ	-----microns
<i>km</i>	-----quilometro
<i>m</i>	-----metro
<i>cm</i>	-----centimetro
<i>mm</i>	-----milimetro
α	-----alfa
β	-----beta
<i>f</i>	-----factor de correcção
<i>fn</i>	-----factor de normalidade
<i>C.T.F.T.</i>	-----Centre Technique Forestier Tropical
<i>TAPPI</i>	-----Technical Association of Pulp and Paper Industry
<i>m.s.</i>	-----material seco
<i>A/T</i>	-----Álcool-Tolueno
<i>mL</i>	-----mililitro
m^3	-----metro cubico
cm^3	-----centimetro cubico
<i>psi</i>	-----unidade de pressão
<i>ISA</i>	-----Instituto Superior de Agronomia
<i>PAC</i>	-----Politica Agricola Comum
<i>GDEH</i>	-----Grupo de Disciplinas da Ecologia da Hidrosfera
<i>F.C.T.</i>	-----Faculdade de Ciências e Tecnologia
<i>UNL</i>	-----Universidade Nova de Lisboa

Simbologia e Notações

SAU-----	Superfície Agrícola Utilizável
RGA-----	Regulamento Geral Agrícola
INE-----	Instituto Nacional de Estatística
INETI-----	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
MTBE-----	Metil-t-butil-éter
ETBE-----	Etil-t-butil-éter
ASTM-----	American Society of Testing and Materials
HMF-----	Hidroximetil furaldeído
ADP-----	Adenosina-di-fosfato
ATP-----	Adenosina-tri-fosfato
Pi-----	Fosfato inorgânico
Mg++-----	Ião magnésio
A.C.-----	Antes de Cristo
CH ₃ OH-----	Álcool metílico
CH ₃ CH ₂ OH-----	Álcool etílico
OPEP-----	Organização de Países Exportadores de Petróleo
OCDE-----	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
IV-----	Índice de Volatilidade
kPa-----	quilopascal
HPLC-----	Cromatografia líquida de alta eficiência
Eucal.-----	Eucalipto
pinh.-----	Pinheiro
Conc.-----	Concentração
Extract.-----	Extrativos
g/h-----	grama por hora
g/L-----	grama por litro
A F.-----	Açúcar Fermentescível
%m/m-----	percentagem massa por massa
%v/v-----	percentagem volume por volume

Simbologia e Notações

cm^3/L -----centimetro cúbico por litro

cm^3/g A.F.-----centimetro cúbico por grama de açúcar fermentescível

cm^3/L subst.-----centimetro cubico por litro de substrato

Índice de matérias

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRAT	iv
SIMBOLOGIA	v
ÍNDICE de MATÉRIAS	ix
ÍNDICE FIGURAS	xvi
ÍNDICE QUADROS	xviii

1 Introdução **1**

1.1 Breve referência à dependência energética dos Países da União Europeia	1
1.2 A situação energética de Portugal no contexto Europeu	3
1.3 Os biocombustíveis líquidos na Europa, Brasil e Estados Unidos da América	5
1.4 A produção de biocombustíveis líquidos em Portugal Continental	10

2 Parte Teórica **13**

2.1 Breve introdução histórica sobre a floresta em Portugal Continental	13
2.1.1 <i>A evolução histórica da floresta em Portugal Continental</i>	15
2.1.2 <i>Os incêndios florestais</i>	21
2.1.3 <i>A floresta actual</i>	24
2.1.4 A composição dos povoamentos florestais por espécie em Portugal	27
2.1.5 Breve referência à formação e constituição química dos materiais lenhocelulósicos	30
2.1.5.1 <i>Breve descrição da estrutura química da parede celular</i>	30

Índice de matérias

2.1.5.2	Composição química da madeira	31
2.1.5.2.1	<i>A celulose</i>	31
2.1.5.2.2	<i>As hemiceluloses</i>	34
2.1.5.2.3	<i>A lenhina</i>	36
2.1.6	Referência a algumas das principais características físico-químicas da biomassa lenhocelulósica	39
2.2	A agricultura e a sua evolução em Portugal Continental	47
2.2.1	<i>Características físico-químicas da biomassa de origem agrícola</i>	55
2.3	Preservação e uso da biomassa florestal e agrícola para fins energéticos	59
2.3.1	Principais processos utilizados na valorização energética de biomassa	61
2.3.2	Descrição sumária dos principais processos de transformação da biomassa	64
2.3.2.1	<i>A Combustão</i>	64
2.3.2.2	<i>A Gaseificação</i>	66
2.3.2.3	<i>O Processo de Pirólise</i>	68
2.3.2.4	<i>A Digestão Anaeróbia</i>	72
2.3.2.5	<i>A Fermentação</i>	74
2.4	A Fermentação alcoólica	77
2.4.1	<i>Descrição sumária das reacções envolvidas no processo de fermentação alcoólica</i>	81
2.4.2	Principais matérias-primas e resíduos utilizáveis em fermentação alcoólica	85
2.4.2.1	<i>Processos mais utilizados na fermentação alcoólica</i>	88
2.5	Produção de álcool etílico a partir de resíduos agrícolas e florestais	93
2.5.1	<i>Aspectos históricos relevantes</i>	93

Índice de matérias

2.5.1.1	<i>Processos de pré-tratamento de resíduos florestais e agrícolas</i>	94
2.5.1.2	Processos de hidrólise ácida e enzimática mais utilizados na preparação de substratos ricos em açúcares fermentescíveis	97
2.5.1.2.1	<i>A hidrólise ácida</i>	98
2.5.1.2.2	<i>A hidrólise Enzimática</i>	100
2.5.1.2.3	<i>Processos de sacarificação e fermentação simultânea (SFS)</i>	102
2.5.2	Comparação dos processos de hidrólise ácida e enzimática	103
2.5.3	Processos de produção de álcool etílico (etanol) por fermentação alcoólica	104
2.6	Características físico-químicas do álcool etílico	107
2.6.1	<i>Os álcoois e a sua importância como matéria-prima na indústria química</i>	108
2.7	O álcool etílico como combustível e a sua adição a gasolinas para consumo nos meios de transporte	111
3 Parte Experimental		114
3.1	Material e métodos experimentais	114
3.1.1	Material	114
3.1.2	Métodos experimentais	115
3.1.2.1	<i>Determinação do teor em humidade</i>	116
3.1.2.2	<i>Determinação do teor em cinzas</i>	117
3.1.2.3	<i>Determinação do teor de extractivos</i>	118
3.1.2.4	<i>Determinação de celulose e hemiceluloses (Holoceluloses)</i>	120
3.1.2.5	<i>Determinação do teor em lenhinas</i>	124
3.1.2.6	<i>Hidrólise de materiais celulósicos com ácido sulfúrico concentrado</i>	126

Índice de matérias

3.1.2.7	<i>Medida de pH</i>	128
3.1.2.8	<i>Determinação de açúcares estruturais e álcoois em substratos fermentados e produtos da fermentação</i>	129
3.1.2.9	<i>Preparação dos substratos para fermentação</i>	130
3.1.3	<i>Controlo do crescimento microbiano durante a fermentação</i>	130
3.1.3.1	<i>Metodologia aplicada nos ensaios de Fermentação</i>	130
3.2	<i>Resultados e Discussão</i>	132
3.2.1	<i>Teor de humidade</i>	132
3.2.2	<i>Teor de Cinzas</i>	134
3.2.3	<i>Teor em extrativos</i>	135
3.2.4	<i>Teor em hemiceluloses e celulose (holoceluloses)</i>	137
3.2.5	<i>Teor em lenhina insolúvel (Klason) e solúvel</i>	139
3.3	<i>Composição química dos substratos resultantes da hidrólise química dos materiais celulósicos</i>	140
3.4	<i>Ensaio de fermentação</i>	143
3.4.1	<i>Ensaio de controlo</i>	143
3.4.2	<i>Ensaio de fermentação dos substratos de hidrolisados de madeiras de pinheiro e eucalipto misturas de eucalipto e pinheiro e mistura composta por madeira de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas</i>	144
3.4.3	<i>Discussão de resultados</i>	154

Índice de matérias

4 Produção Industrial de etanol	158
4.1 Considerações gerais	158
4.2 Descrição do processo Arkenol	159
4.2.1 Aplicação da tecnologia Arkenol na produção de etanol a partir de misturas compósitas de madeira de pinheiro e eucalipto	164
4.2.2 Discussão de resultados	172
5 Estudo da aplicação de etanol como aditivo de gasolinas em Portugal	173
5.1 Considerações Gerais	173
5.2 Materiais e métodos	173
5.2.1 Material	173
5.2.2 Métodos experimentais	174
5.2.2.1 Massa volúmica a 15°C	174
5.2.2.2 Pressão de vapor	174
5.2.2.3 Destilação A.S.T.M.	175
5.2.2.4 Índice de volatilidade	176
5.2.2.5 Compostos oxigenados totais ,E.T.B.E.,M.T.B.E.,Etanol e teor em Oxigénio	176
5.2.2.6 Numero de octanas (Ron e Mon)	176
5.2.2.7 Emissões tóxicas totais (NOX e VOC)	177
5.3 Apresentação de resultados	179
5.3.1 Discussão de resultados	180

Índice de matérias

6 Análise financeira do projecto	183
6.1 Descrição genérica sobre o projecto e planeamento	183
6.1.1 Elementos base do projecto, principais equipamentos, matéria prima e consumíveis	187
6.1.1.1 <i>Local da instalação da unidade industrial</i>	187
6.1.1.2 <i>Horizonte do projecto</i>	187
6.1.1.3 <i>Produção de energia eléctrica</i>	187
6.1.1.4 <i>Água do processo</i>	187
6.1.1.5 <i>Ácido sulfúrico concentrado e cal</i>	188
6.1.1.6 <i>Equipamentos e acessórios</i>	188
6.2 Instalações Complementares	189
6.2.1 <i>Arranjo do perímetro da instalação</i>	189
6.2.2 <i>Portaria</i>	190
6.2.3 <i>Telheiro para armazenagem de resíduos florestais e agrícolas</i>	190
6.2.4 <i>Edifício de exploração</i>	190
6.2.5 <i>Armazenagem de produtos químicos</i>	190
6.2.6 <i>Edifício da Manutenção</i>	190
6.3 Utilidades	191
6.3.1 <i>Fornecimento de ar à instalação</i>	191
6.3.2 <i>Abastecimento de água aos edifícios</i>	191
6.3.3 <i>Águas residuais</i>	191
6.3.4 <i>Instalações eléctricas</i>	192
6.3.5 <i>Segurança de pessoal e equipamento</i>	192

Índice de matérias

6.3.6	<i>Saúde e higiene</i>	192
6.4	Critérios de avaliação de projectos	193
6.4.1	<i>Valor actualizado líquido</i>	193
6.4.2	<i>Taxa interna de rentabilidade(TIR)</i>	194
6.4.3	<i>Período de recuperação do capital (PRC)</i>	194
6.5	Avaliação financeira do projecto	195
6.5.1	Dados relativos a investimentos e custos de exploração	195
6.5.1.1	<i>Investimentos</i>	195
6.5.1.2	<i>Custos de Exploração</i>	196
6.5.1.3	<i>Receitas geradas pelo projecto</i>	197
6.5.1.4	Cálculo do valor actualizado líquido	198
6.6	Análise da sensibilidade do projecto	201
6.7	Discussão de resultados	205
7	Conclusões	206
8	Referências bibliográficas	215

Índice de figuras

<i>Figura 2.1 Áreas florestais ardidas no período compreendido entre 1994 e 2005</i>	23
<i>Figura 2.2 Distribuição da área florestal em Portugal Continental</i>	29
<i>Figura 2.3 Estrutura da parede celular primária de uma célula vegetal e de uma microfibrila de celulose</i>	30
<i>Figura 2.4 Modelo estrutural da celulose</i>	32
<i>Figura 2.5 Posições onde a estrutura de celulose sofre as principais modificações químicas</i>	33
<i>Figura 2.6 Estrutura dos principais tipos de hemiceluloses presentes nas madeiras de folhosas e resinosas</i>	35
<i>Figura 2.7 Modelo estrutural para a lenhina de madeira de resinosas</i>	37
<i>Figura 2.8 Distribuição da superfície agrícola em Portugal Continental</i>	49
<i>Figura 2.9 Principais áreas geográficas de produção de frutos frescos em Portugal Continental</i>	54
<i>Figura 2.10 Tecnologias de conversão da biomassa</i>	62
<i>Figura 2.11 Sequências metabólicas do processo de glicólise pela via EMP</i>	81
<i>Figura 2.12 Produção de etanol por leveduras num processo descontínuo</i>	90
<i>Figura 2.13 Variação do logaritmo do número de células ao longo do tempo num meio descontínuo</i>	91
<i>Figura 2.14 Resumo esquemático simplificado da hidrólise enzimática do amido</i>	101
<i>Figura 2.15 Relação entre álcoois e outros compostos orgânicos</i>	108

Índice de figuras

<i>Figura 3.1 Equipamento para determinação de extractivos pelo método Soxtec</i>	<i>119</i>
<i>Figura 3.2 Cromatograma típico de monómeros resultantes da hidrólise química de madeiras de pinho e eucalipto pelo método TAPPI 249 cm-85</i>	<i>124</i>
<i>Figura 3.3 Reactor utilizado na hidrólise química dos materiais celulósicos</i>	<i>127</i>
<i>Figura 3.4 Reactor de fermentação do laboratório de Ecotoxicologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia –Departamento GDEH</i>	<i>131</i>
<i>Figura 3.5 Representação gráfica do consumo de glucose em ordem ao tempo</i>	<i>143</i>
<i>Figura 3.6 Diagrama simplificado do fluxo de massa para produção de etanol</i>	<i>162</i>
<i>Figura 3.7 Diagrama do processo (Produção Industrial de etanol)</i>	<i>163</i>
<i>Figura 5.1 Representação gráfica do consumo de gasolinas em Portugal no período de (1996-2006)</i>	<i>178</i>
<i>Figura 5.2 Curvas de destilação de gasolina EuroSuper não aditivada e aditivada com etanol</i>	<i>180</i>
<i>Figura 6.1 Período de recuperação de Capital (PRC)</i>	<i>200</i>
<i>Figura 6.2 Período de recuperação de capital</i>	<i>204</i>

Índice de quadros

<i>Quadro 1.1</i>	<i>Produção de ésteres metílicos (Biodiesel) na Europa</i>	6
<i>Quadro 1.2</i>	<i>Produção de álcool etílico (Bioetanol) na Europa</i>	8
<i>Quadro 2.1</i>	<i>Áreas florestais ardidas no período compreendido de 1994 a 2005</i>	22
<i>Quadro 2.2</i>	<i>Áreas de povoamentos florestais por espécie de árvore dominante</i>	27
<i>Quadro 2.3</i>	<i>Áreas de povoamentos florestais de pinheiro bravo em regiões</i>	
	<i>NUTS nível I</i>	28
<i>Quadro 2.4</i>	<i>Áreas de povoamentos florestais de eucalipto em regiões</i>	
	<i>NUTS nível II</i>	28
<i>Quadro 2.5</i>	<i>Áreas de povoamentos florestais de pinheiro manso em regiões</i>	
	<i>NUTS nível II</i>	28
<i>Quadro 2.6</i>	<i>Características físico-químicas da biomassa de pinheiro bravo</i>	40
<i>Quadro 2.7</i>	<i>Características físico-químicas da biomassa de eucalipto</i>	41
<i>Quadro 2.8</i>	<i>Composição química média das folhosas e resinosas</i>	43
<i>Quadro 2.9</i>	<i>Composição química média das madeiras de eucalipto e pinheiro</i>	43
<i>Quadro 2.10</i>	<i>Composição elementar mássica média das madeiras de eucalipto e pinheiro</i>	44
<i>Quadro 2.11</i>	<i>Poder calorífico médio de madeiras secas e resíduos florestais</i>	45
<i>Quadro 2.12</i>	<i>Poder calorífico médio da biomassa florestal de eucalipto e pinheiro</i>	46
<i>Quadro 2.13</i>	<i>Distribuição da superfície agrícola em Portugal Continental</i>	48
<i>Quadro 2.14</i>	<i>Distribuição da ocupação das terras aráveis em Portugal Continental</i>	48
<i>Quadro 2.15</i>	<i>Média das superfícies ocupadas por culturas temporárias no período 2002 a 2004 em Portugal Continental</i>	50

Índice de quadros

<i>Quadro 2.16 Produtividade das principais culturas de cereais em Portugal</i>	
<i>Continental</i>	51
<i>Quadro 2.17 Consumo médio de cereais, oleoginosas e beterraba para satisfação</i>	
<i>de necessiddes alimentares</i>	52
<i>Quadro 2.18 Produção de citrinos e frutos frescos em Portugal Continental</i>	55
<i>Quadro 2.19 Composição química média dos cereais</i>	56
<i>Quadro 2.20 Composição química média das frutas produzidas em Portugal</i>	
<i>Continental</i>	57
<i>Quadro 2.21 Percentagens médias de monossacaridos e dissacaridos na fruta</i>	57
<i>Quadro 2.22 Reacções químicas na fase de gaseificação</i>	67
<i>Quadro 2.23 Rendimentos em fracções sólidas, líquidas e gasosas em diferentes</i>	
<i>processos de pirólise</i>	71
<i>Quadro 3.1 Métodos analíticos aplicados na caracterização de matérias primas</i>	
<i>(materiais) e produtos de fermentação</i>	115
<i>Quadro 3.2 Conversão de furfural em pentoses</i>	122
<i>Quadro 3.3 Hidrólise de materiais lenhocelulósicos com ácido sulfúrico</i>	
<i>concentrado</i>	128
<i>Quadro 3.4 Caracterização das colunas cromatográficas aplicadas na determinação</i>	
<i>de açúcares e etanol presentes nos substratos e produtos da fermentação</i>	129
<i>Quadro 3.5 Teor de humidade nas amostras de estilhas e serradura(fracção 0,250mm</i>	
<i>a 0,425 mm) de eucalipto e pinheiro e de amostras compósitas de partes</i>	
<i>iguais das duas espécies</i>	133

Índice de quadros

<i>Quadro 3.6 Teor de humidade em amostras de cascas e polpa de fruta ,determinada pelo método Karl Fischer</i>	<i>133</i>
<i>Quadro 3.7 Teor médio de cinzas nas amostras de estilhas e serradura (fracção 0.25mm a 0.425 mm) de eucalipto e pinheiro e nas amostras compósitas em partes iguais das duas espécies</i>	<i>134</i>
<i>Quadro 3.8 Extractivos nos materiais lenhocelulósicos na forma de estilhas pelo método proposto pelo Centre Technique Forestier Tropical (C.T.F.T.)</i>	<i>135</i>
<i>Quadro 3.9 Extractivos nos materiais lenhocelulósicos na forma de serradura pelo método TAPPI T 204 um 88</i>	<i>136</i>
<i>Quadro 3.10 Celulose e hemiceluloses em amostras de estilhas de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas das duas espécies pelo método proposto pelo C.T.F.T.</i>	<i>137</i>
<i>Quadro 3.11 Açúcares estruturais nas amostras de serradura de eucalipto e de pinheiro e amostras compósitas das duas espécies, pelo método TAPPI T 249 cm -85</i>	<i>138</i>
<i>Quadro 3.12 Percentagem de lenhina insolúvel (Klason) e solúvel nos materiais lenhocelulósicos determinada em amostras de estilhas e serradura</i>	<i>139</i>
<i>Quadro 3.13 Composição química dos substratos</i>	<i>141</i>
<i>Quadro 3.14 Resultados da fermentação do substrato de glucose (ensaio de controlo)</i>	<i>143</i>
<i>Quadro 3.15 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras de serradura de pinheiro</i>	<i>148</i>

Índice de quadros

<i>Quadro 3.16 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras de serradura de eucalipto</i>	<i>148</i>
<i>Quadro 3.17 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compósitas de serradura de eucalipto e pinheiro(ensaio A)</i>	<i>149</i>
<i>Quadro 3.18 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compósitas de serradura de eucalipto e pinheiro(ensaio B)</i>	<i>149</i>
<i>Quadro 3.19 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compósitas de serradura de eucalipto e pinheiro com cascas e polpa de frutas</i>	<i>150</i>
<i>Quadro 3.20 Produção experimental de etanol por fermentação alcoólica</i>	<i>151</i>
<i>Quadro 3.21 Produção potencial de etanol por fermentação alcoólica de um substrato com concentração de 120 g/L de glucose</i>	<i>152</i>
<i>Quadro 3.22 Produção experimental e estimada de etanol por fermentação alcoólica dos hidrolisados obtidos experimentalmente e amostra de ensaio de controlo</i>	<i>153</i>
<i>Quadro 3.23 Rendimentos mássicos experimentais e estimados de etanol a partir de materiais lenhocelulósicos e misturas com resíduos agrícolas</i>	<i>154</i>
<i>Quadro 4.1 Balanço mássico na recepção e tratamento da matéria prima</i>	<i>164</i>
<i>Quadro 4.2 Balanço mássico à entrada e saída dos reactores de hidrólise</i>	<i>165</i>
<i>Quadro 4.3 Balanço mássico ao tanque de neutralização dos hidrolisados</i>	<i>166</i>
<i>Quadro 4.4 Balanço mássico à unidade de fermentação, destilação e desidratação</i>	<i>168</i>
<i>Quadro 4.5 Balanço mássico anual aos consumos da instalação</i>	<i>170</i>

Índice de quadros

<i>Quadro 4.6</i>	<i>Balanço mássico anual à produção da instalação</i>	<i>170</i>
<i>Quadro 5.1</i>	<i>Evolução do consumo de gasolinas em Portugal</i>	<i>178</i>
<i>Quadro 5.2</i>	<i>Principais características da gasolina não aditivada e aditivada com diferentes percentagens de álcool etílico a 99,5%</i>	<i>179</i>
<i>Quadro 6.1</i>	<i>Custos de Investimentos</i>	<i>196</i>
<i>Quadro 6.2</i>	<i>Custos anuais de exploração</i>	<i>197</i>
<i>Quadro 6.3</i>	<i>Previsão das receitas anuais geradas pelo projecto</i>	<i>198</i>
<i>Quadro 6.4</i>	<i>Cas-flow actualizado e acumulado</i>	<i>199</i>
<i>Quadro 6.5</i>	<i>Previsão das receitas anuais geradas pelo projecto com redução de 5% nos custos de exploração</i>	<i>203</i>
<i>Quadro 6.6</i>	<i>Cash-flow actualizado e acumulado para as condições de 5% de redução nos custos de exploração</i>	<i>204</i>

1.Introdução

1.1 Breve referência à dependência energética dos Países da União Europeia

A dependência energética da União Europeia não constitui uma situação nova para os países que a constituem. De facto, as preocupações energéticas e a segurança do aprovisionamento, estiveram sempre presentes desde a sua constituição, como se pode evidenciar através dos tratados Ceca, Euratom e de Roma.

Actualmente, de acordo com o Livro Verde “Para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aprovisionamento Energético” adoptado pela Comissão Europeia em 29 de Novembro de 2000, as necessidades energéticas da União são satisfeitas com recurso à importação de cerca de 50% do seu consumo e, prevê-se uma acentuada tendência para este valor sofrer um significativo acréscimo nos próximos anos, estimando-se que se aproxime dos 70% em 2030. As importações da União são essencialmente do Médio Oriente e da Rússia, regiões que apresentam regularmente uma elevada instabilidade política que dificulta o aprovisionamento energético em segurança.

As alternativas da União Europeia para o sector energético, com excepção das energias renováveis, que representam um potencial reforço no aprovisionamento e contribuem para uma redução efectiva das emissões gasosas, são o gás natural, o carvão e a energia nuclear. Estas porém, ainda não podem considerar-se na actualidade verdadeiras alternativas de futuro. Tal situação, resulta dos impactes ambientais significativos que os processos tecnológicos existentes ainda não permitem minimizar, e do facto, dos recursos existentes não serem por si só suficientes para que a Europa consiga reunir as condições necessárias para impor condições de negociação e de pressão. Isto é, que reúna condições para actuar como agente regulador dos preços do petróleo.

No que se refere ao gás natural é importante referir que a União Europeia possui apenas 2% das reservas mundiais, correspondendo apenas a 20 anos de consumo ao ritmo actual. Neste contexto, a Rússia como principal fornecedor de gás natural à Europa (42%), deveria merecer uma especial atenção, quanto ao estabelecimento de parcerias estratégicas que permitissem minimizar a nossa dependência. Para isso, haverá que atender particularmente á criação de no-

-vas fontes de aprovisionamento e de transporte nos países de trânsito tais como (Turquia, Ucrânia e Países Baixos). Contudo, a relação do gás natural com o petróleo, ao nível do controlo de preços, nunca poderá ser uma variável de importância menor, se tivermos presente que estes resultam das decisões do designado “ Oligopólio Regional “ onde o “Cartel” do petróleo intervém directamente.

O descrito permite-nos afirmar que apenas as energias renováveis apresentam uma potencial mais valia para que a União Europeia disponha de alguma margem de manobra que lhe permita aumentar a oferta e exercer pressão sobre os preços dos combustíveis fósseis. Actualmente as energias renováveis asseguram cerca de 6% do aprovisionamento Europeu (representando as hidroeléctricas 2%). No período entre 1985 e 1998, verificou-se um aumento de cerca de 30% na produção de energia a partir de fontes renováveis para o qual contribuíram principalmente a Suécia, Áustria, Finlândia e Portugal. As limitações neste âmbito de muitos dos países europeus são também reconhecidas, estando ainda a sua contribuição energética e económica, em muitos casos, por avaliar e desenvolver.

Conhecidas as realidades existentes, a União Europeia, fixou no Livro Branco,” A Política Europeia de Transportes no horizonte 2010”, o objectivo para que 12% do consumo energético tivesse origem em energias renováveis e que a sua produção em 2030 fosse cerca de 180 Mtep (milhares de toneladas equivalentes de petróleo). O cumprimento deste objectivo é tanto mais importante quando as preocupações europeias se centram não exclusivamente na segurança do aprovisionamento mas sobretudo nas profundas alterações climáticas ocorridas no planeta devido às emissões de gases com efeito de estufa e outros poluentes.

O cumprimento do estipulado na Directiva 2003/30/EU, relativa à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos (biocombustíveis) no sector de transportes e a redução, até 2012, de 5,2% das emissões de gases com efeito de estufa, em relação às emissões de 1990, como definido no protocolo de Quioto (1997), representam de igual modo duas metas fundamentais para a inversão das necessidades de importação de combustíveis fósseis e para minimizar as profundas alterações climáticas que têm ocorrido no planeta.

1.2 A situação energética de Portugal no contexto Europeu

Portugal importa cerca de 90% da energia que consome e tem um nível de eficiência que se situa entre os piores países da União Europeia, facto que se traduz negativamente na economia e na competitividade, como prova o actual momento que o país atravessa. Neste momento nem as medidas tomadas na resolução do Conselho de Ministros n.º 154/2001 reunidas no Programa E4 –“Eficiência Energética e energias Endógenas” (que apontavam no sentido da promoção do gás natural e liberalização dos combustíveis), foram suficientes para permitir atingir os objectivos antes propostos, isto é, produzir até 2010 39% da electricidade que consumimos, com base em fontes de energia renováveis, dando assim resposta a requisitos impostos em directivas europeias.

De igual modo, e no que se refere às emissões gasosas, o panorama também não é animador, se tivermos presente que o limite do seu crescimento fixado para 2010 era de 27% e já em 1999 tínhamos atingido o patamar dos 24,5%. Esta situação parece ter sido um alerta para os nossos responsáveis governamentais que nos últimos anos têm manifestado profundas preocupações com a necessidade de redução das emissões gasosas e apoiado alguns projectos nos sectores de produção de energias renováveis.

Em relação ao programa E4, é ainda importante fazer referência ao “Fórum Energias Renováveis em Portugal”. “Uma contribuição para os objectivos de Política Energética e Ambiental, realizado no INETI em Novembro de 2001, onde participaram os maiores especialistas nesta área. Dele saíram um conjunto de propostas, baseadas nos recursos energéticos existentes, cuja aplicação nas diferentes áreas e na extensão prevista, poderiam representar, a médio prazo, um passo considerável na redução da nossa dependência energética e, consequentemente, na redução das emissões gasosas.

No âmbito do referido fórum, foi dada particular ênfase às potencialidades exequíveis até 2010, no domínio da energia solar, através das diferentes tecnologias já desenvolvidas (Solar Térmico; Solar Passivo /Edifícios e Solar Fotovoltaico), no Biogás, na energia Eólica, Mini-hídricas, Oceanos, Geotermia e Biomassa.

De facto, no nosso país, embora existam potencialidades elevadas em fontes de energias renováveis, apenas quando ocorrem crises mundiais, que colocam em causa a economia nacional, surgem preocupações com as necessidades de elaboração de estudos e planos sobre este tema que, uma vez concluídos, acabam (na maioria das vezes), nos arquivos dos diferentes ministérios. São exemplos do descrito os planos energéticos nacionais de 1982 e 1984, nos quais foram apresentadas algumas recomendações para os sectores energéticos face à nossa dependência externa, já então evidente, e aos consumos estimados para as décadas seguintes (2010).

Tradicionalmente as fontes de energia renováveis que mais têm contribuído para o consumo total de energia primária em Portugal são: a energia da biomassa através das centrais termoeléctricas (cogeração e biomassa) e a energia hídrica através das centrais hidroeléctricas, registando-se, de igual modo, um acréscimo significativo no sector da energia eólica, em especial nos últimos anos. Como as fontes descritas são insuficientes, só por si, para dar resposta às nossas necessidades energéticas e aos compromissos assumidos no que se refere às emissões gasosas, julgo que chegou o momento de pensar seriamente na valorização dos nossos recursos florestais e agrícolas sobretudo através da sua conversão em biocombustíveis líquidos e/ou gasosos.

Com o presente trabalho, pretende-se incentivar a produção de biocombustíveis líquidos em Portugal através da utilização de resíduos florestais e agrícolas na produção de etanol (bioetanol), para incorporar nas gasolinas consumidas no sector dos transportes onde, anualmente são consumidos cerca de 40% dos 70% do petróleo que o país importa.

1.3 Os biocombustíveis líquidos na Europa, Brasil e Estados Unidos da América

A utilização em motores de combustão interna de combustíveis derivados de fontes renováveis remonta aos princípios do século XX, com Rudolph Diesel, que utilizou vários óleos de origem vegetal e animal nos motores de combustão que ensaiava. Todavia, a utilização biocombustíveis numa escala mais ampla, tem uma origem mais recente, particularmente no Brasil, com a produção de álcool etílico a partir da cana-de-açúcar, e sua utilização no sector dos transportes.

Nos Estados Unidos da América a utilização de uma mistura de 10% de etanol com gasolina remonta a 1978. A utilização de álcool metílico, em automóveis de competição, e a adição de compostos oxigenados (MTBE e ETBE) nas gasolinas foi e continua a ser uma prática comum na maioria dos estados deste país.

Na Europa, a utilização de compostos oxigenados (MTBE e ETBE), como aditivos da gasolina foi implementada há já alguns anos, especialmente por razões ambientais e pela melhoria que estes introduzem nas condições de combustão dos motores que utilizam gasolinas (motores de combustão interna).

A produção e utilização de biocombustíveis na Europa encontra-se sobretudo associada às culturas de cereais, colza e girassol em áreas disponíveis em regime de pousio obrigatório, como medida associada à reforma da Política Agrícola Comum (PAC). Das culturas descritas são extraídos óleos cujas características físico-químicas não são adequadas à utilização directa como combustíveis. Contudo, a partir da reacção dos óleos extraídos com álcoois (reacção de transesterificação), obtêm-se ésteres cujas propriedades são semelhantes às do gasóleo.

A produção de ésteres metílicos de óleos vegetais na Europa no período entre 2001 e 2004 evoluiu de acordo com os valores indicados no Quadro 1.1. Os valores apresentados evidenciam claramente o forte empenho da maioria dos países europeus na produção e utilização dos ésteres metílicos como combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis. No período de um ano (2003/2004), a produção total de biodiesel na Europa aumentou cerca de 25%.

Quadro 1.1- Produção de ésteres metílicos (Biodiesel) na Europa

ANO	2001(1)	2002(2)	2003(2)	2004(2)
País	Produção (t)	Produção (t)	Produção (t)	Produção (t)
Alemanha	247 000	450 000	715 000	1 035 000
França	308 000	366 000	357 000	348 000
Itália	76 000	210 000	273 000	320 000
Áustria	26 500	25 000	32 000	57 000
Dinamarca	-----	10 000	41 000	70 000
Reino Unido	-----	3 000	9 000	9 000
Espanha	-----	-----	6 000	13 000
Suécia	-----	1 000	1 000	1 000
Rep.Checa	-----	69 000	70 000	60 000
Total	657 500	1 134 000	1 504 000	1 933 000

Fonte:(1) Fórum Energias Renováveis em Portugal, 2001

(2) EurObservER, 2005

De acordo com as previsões do EurObservER, a produção de biodiesel na Europa nos primeiros seis meses de 2006 atingiu cerca de 4,1 milhões de toneladas. Como indicativo da evolução prevista, a curto prazo, para o mercado do biodiesel, podemos indicar que apenas a França prevê uma produção de 1,9 milhões de toneladas em 2010. (Association pour le Développement des Carburants Agricoles, Comité Européen des Biocarburants, 2003).

Enquanto os ésteres metílicos se tornaram em quase toda a Europa uma alternativa à utilização dos gasóleos, os álcoois, especialmente o álcool metílico e etílico e seus derivados, como o metil-t-butil éter (MTBE) e o etil-t-butil éter (ETBE), são utilizados como substitutos ou como aditivos da gasolina na Europa, Brasil e E.U.A.

O álcool metílico, produzido a partir do gás natural, de carvão ou da madeira, é utilizado há muitos anos nos Estados Unidos nos automóveis de competição. Todavia, na Europa, a sua utilização como combustível foi sempre reduzida, devido á sua toxicidade, sendo substituído pelo seu derivado MTBE (metil-t-butil éter), produzido a partir da reacção do álcool com isobutileno (composto olefinico presente na fracção gasosa obtida por destilação fraccionada de petróleos brutos).

Nos Estados Unidos o uso de MTBE foi associado à deterioração dos lençóis freáticos e aquíferos, o que originou a sua não utilização a partir do início do ano de 2003 (na Califórnia) e a sua substituição por álcool etílico. Muitos países Europeus incluindo Portugal, continuam a utilizar o MTBE como aditivo de gasolinas embora em baixas percentagens.

O álcool etílico é utilizado nos Estados Unidos desde 1978 como aditivo das gasolinas. Este país possui actualmente uma capacidade de produção superior a 10 milhões de metros cúbicos anuais a partir de 62 unidades instaladas. Em 2003 foram produzidas 8 400 000 toneladas de etanol a partir de matérias-primas como o milho, resíduos de papel, bagaço e resíduos de batata e das cervejeiras.

O Brasil, sem duvida o maior produtor mundial de álcool etílico, com uma capacidade de produção superior a 12 milhões de metros cúbicos anuais (9 900 000 toneladas em 2003), utiliza o álcool etílico no sector de transportes como substituto da gasolina, na forma hidratado, e em misturas de 80% de gasolina e 20% de álcool anidro. As elevadas produções de álcool no Brasil devem-se sobretudo às excelentes condições climáticas existentes nesta região do globo, que permitem alcançar produtividades elevadas de cana-de-açúcar e de mandioca, matérias-primas utilizadas na sua produção.

Em 2005, a produção mundial de etanol aumentou cerca de 11% e prevê-se um crescimento ainda maior até finais de 2007, especialmente devido aos aumentos de produção e consumos previstos para o Canadá, China, Índia e países da Ásia como a Tailândia.

A existência de condições edafo-climáticas para a produção de matérias-primas como a cana-de-açúcar, a beterraba e o sorgo sacarino que contêm elevadas percentagens de açúcares (sacarose, frutose ou glucose) na sua composição, são determinantes para a produção de elevadas quantidades de álcool etílico. A maioria dos países Europeus não possui condições climáticas adequadas à produção dessas matérias-primas de modo intensivo sendo forçados a ultrapassarem essa limitação recorrendo à importação de matérias-primas ou à utilização do milho e outros cereais ou materiais lenhocelulósicos.

Nos países Europeus, a produção de etanol, no período compreendido entre os anos de 2002 a 2004, evoluiu de acordo com o representado no Quadro 1.2. Os valores apresentados permitem afirmar que existe uma tendência para o crescimento (ainda que moderado), da produção de álcool etílico para utilização como biocombustível. No ano de 2004, a produção na Europa representava apenas cerca de 10% da produção mundial, o que, de acordo com o EurObservER 2005, correspondeu a cerca de 30 milhares de milhões de litros. (cerca de 2% dos produtos derivados do petróleo consumidos em todo o mundo). No ano de 2005, a mesma fonte refere que a produção de bioetanol na Europa aumentou cerca de um milhão de toneladas e prevê que a produção triplique até finais de 2007.

Quadro 1.2- Produção de álcool etílico (Bioetanol) na Europa

ANO	2002	2003	2004
País	Produção (t)	Produção (t)	Produção (t)
Espanha	177 000	160 000	194 000
França	91 000	82 000	102 000
Polónia	66 000	60 000	36 000
Suécia	50 000	52 000	52 000
Alemanha	-----	-----	20 000
Republica Checa	5 000	-----	-----
Outras Produções	-----	70 000	87 000
Total (EU25)	389 000	424 000	491 000

Fonte:EurObservER, 2005

A Espanha é o maior produtor de bioetanol na Europa, seguido da França e da Suécia. A Suécia como maior consumidor Europeu recorre à importação (do Brasil) de 80% do seu consumo. A Espanha utiliza o trigo como matéria-prima principal para a produção de etanol e, tem como objectivo, aumentar a sua produção para 400 000 toneladas anuais até 2010.

A França, um dos países Europeus que mais utiliza o etanol para a produção de ETBE (etil-t-butil éter), prevê aumentar a sua produção para 950 000 toneladas até 2010, utilizando como matéria-prima o trigo e também a beterraba.

Independentemente do aumento da produção previsto para os biocombustíveis líquidos (etanol e biodiesel), na Europa, pode afirmar-se que estes serão sempre insuficientes para serem considerados como uma alternativa energética aos combustíveis derivados dos combustíveis fósseis. Assim, a opção da maioria dos países europeus, deverá limitar-se à utilização do etanol como aditivo das gasolinas em percentagens inferiores ou iguais a 10%, e à sua valorização sob a forma de etil-t-butil éter (ETBE).

1.4 A produção de biocombustíveis líquidos em Portugal Continental

Portugal possui algumas limitações na competição com outros países no sector de produção de ésteres metílicos (biodiesel), devido sobretudo a factores edafo-climáticos, que estão na origem das baixas produtividades médias de girassol, milho, trigo e de colza.

Por outro lado, constituem igualmente fortes limitações à nossa competitividade neste sector, as necessidades alimentares da população e as limitações impostas pelo acordo entre os Estados Unidos e a União Europeia na utilização de áreas de pousio para a produção de culturas oleaginosas destinadas a usos industriais.

A utilização de grande parte das áreas de regadio para culturas energéticas, como previsto no projecto de implementação de uma unidade para produção de 176 000 toneladas de biodiesel em Alqueva, a partir da produção de 220 000 toneladas de girassol e 220 000 toneladas de colza em 110 000 hectares de regadio, pode contribuir para viabilizar de forma competitiva a produção de biodiesel e evitar o abandono de grande parte destas áreas.

Por outro lado a empresa petrolífera GalpEnergia encontra-se actualmente a equacionar a possibilidade de instalar nos seus complexos industriais de Sines e Porto, unidades de produção de biodiesel (unidades Galp de hidrogenação) cuja produção (faseada) está prevista chegar às 500 000 t/ano. Para este objectivo a GalpEnergia estabeleceu uma parceria com a petrolífera brasileira Petrobrás para a produção de 300 000 toneladas de óleos vegetais a processar nas refinarias da Galpenergia e 300 mil toneladas a processar na Petrobrás (Brasil) para produção de biodiesel a exportar para Portugal e outros países europeus.

Actualmente a capacidade de produção de biodiesel instalada em Portugal é cerca de 30 000 t /ano numa empresa situada no norte do país (Santa Maria da Feira) e 310 000 t/ano em empresas do centro e sul (Torres Novas, Alhandra, Almada e Setúbal). Embora a capacidade de produção de biodiesel instalada (a curto prazo) em Portugal, possa vir a ser superior às necessidades, a nossa dependência das matérias primas para a sua produção, constitui um dos principais constrangimentos que pode traduzir-se num futuro próximo em custos económicos e sociais elevados.

A incorporação actual de 2% de biodiesel no gasóleo comercial e as previsões para aumentar essa percentagem para 5% durante o ano de 2007 ou início de 2008, representa desde já um passo importante no sentido da redução da nossa dependência energética e das emissões de gases com efeito de estufa.

No que se refere ao etanol como aditivo das gasolinas, esta possibilidade tem sido algumas vezes questionada pelas petrolíferas pelo facto de se tratar de um produto higroscópico e exigir armazenagem e transporte de modo segregado (novos investimentos), todavia outros países europeus encontraram soluções para ultrapassar estas (aparentes) dificuldades e Portugal não pode deixar de utilizar todos os seus recursos no sentido de uma redução cada vez mais efectiva da sua dependência energética.

Entre os recursos existentes, as culturas energéticas de trigo, sorgo sacarino, milho e cana-de-açúcar geneticamente modificadas podem considerar-se alternativas de futuro destinadas à produção de biocombustíveis líquidos, todavia um dos maiores e mais importantes recursos de que dispomos é a biomassa florestal e agrícola.

Portugal com cerca de 38% da sua superfície coberta por floresta e 5040 milhares de hectares de terras para fins agrícolas é um dos países da União Europeia com maior potencial para competir no mercado dos biocombustíveis líquidos e gasosos. Este facto faz-nos acreditar que a utilização de boas práticas florestais e agrícolas, apoiadas pelas entidades governamentais e pela sociedade civil, permitirão obter recursos que uma vez valorizados através de processos tecnológicos adequados podem dar um importante contributo para a redução da nossa dependência energética.

Embora conscientes que a produção de etanol a partir de resíduos florestais, de forma competitiva, é um processo tecnológico complexo, caro e ainda em desenvolvimento, devido á complexidade técnica associada aos processos de hidrólise química e enzimática quando aplicados a misturas de materiais lenhocelulósicos, experiências realizadas no Canadá e nos Estados Unidos, indicam que nos países com significativos recursos florestais e agrícolas estes processos, podem tornar-se economicamente viáveis.

O desenvolvimento de um projecto desta natureza coloca-nos, desde logo, perante o desafio de evidenciar a disponibilidade de resíduos florestais e agrícolas, em quantidade e qualidade para garantir o funcionamento em contínuo de uma unidade industrial.

De acordo com os dados disponíveis em (www.energiasrenovaveis.com), Portugal possui um potencial disponível de biomassa florestal de 2,2 milhões de toneladas por ano, sendo 1,2 milhões constituídos por ramos e bicadas, 0,2 milhões resultantes da indústria transformadora de madeira e o restante (1 milhão de toneladas) de matos e biomassa proveniente de áreas aridas. Oliveira, J. (2005), refere como expectável a disponibilidade de cerca de 25 milhões de toneladas de resíduos e desperdícios da floresta por ano, dos quais cerca de 10 milhões de toneladas são resíduos e desperdícios de pinheiro bravo, cerca de 5 milhões de toneladas de eucalipto e os restantes (10 milhões) com origem nas principais espécies que constituem a floresta portuguesa.

A qualidade, isto é, a composição química dos resíduos florestais, é outra das variáveis importantes do projecto que está associada à origem e tipo de resíduo considerado. Neste sentido, para se obterem conclusões definitivas sobre o assunto, será necessário dirigir e incentivar a investigação para esta área.

Neste trabalho serão indicadas algumas das técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização físico-química dos materiais lenhocelulósicos mais representativos dos resíduos florestais e agrícolas disponíveis no País (madeiras de pinheiro e eucalipto) e será efectuado o estudo da viabilidade económica de um dos processos químicos (hidrólise química), quando aplicado à produção de substratos para produção de bioetanol (álcool etílico) por fermentação alcoólica.

Pensamos todavia que, para utilizar a “riqueza” da nossa floresta e a nossa produção agrícola, é fundamental conhecermos igualmente um pouco da sua história. Nesse sentido todo o trabalho será desenvolvido tendo como base o conhecimento das potencialidades da nossa floresta e agricultura, das matérias-primas disponíveis e dos principais processos aplicáveis à sua transformação em produtos energeticamente mais valiosos.

2.Parte Teórica

2.1 Breve introdução histórica sobre a floresta em Portugal Continental

No momento actual pode afirmar-se que as características dos ecossistemas florestais, resultam da predominância numa determinada região ou local de um numero significativo de plantas de grandes dimensões a que chamamos árvores (floresta), e às quais se encontra associada elevada longevidade e quantidade de biomassa.

As florestas que hoje ocupam uma larga porção do planeta possuem uma história de muitos milhares de anos, quase sempre associada a acções de desflorestação, que ainda hoje se fazem sentir intensamente nas regiões tropicais, com consequências imprevisíveis para a manutenção da vida no planeta.

O conceito administrativo de floresta surge apenas no século VI, associado na maioria das vezes a reservas de caça da realeza e fora do domínio público. Embora sejam conhecidos alguns casos de tentativas de protecção das florestas enquanto áreas arborizadas, a cultura Ocidental e Mediterrânea era essencialmente agrícola e como tal as suas principais preocupações incidiam sobretudo em queimar essas áreas para originarem espaços para desenvolvimento da agricultura e regeneração de pastagens para o gado. Ecologicamente o fogo tinha a função de destruir as plantas espinhosas e lenhosas e libertar os nutrientes retidos na matéria orgânica, tornando-os acessíveis a outras espécies.

No século XII, época de formação de Portugal, já o Mediterrâneo Ocidental Europeu incluindo a Península Ibérica, se encontrava parcialmente desarborizado. Nos séculos XIII e XVI, a importância dada á pastorícia e a pecuária contribuiu decisivamente para se criar uma paisagem sem floresta em todo o centro da Península Ibérica incluindo o interior de Portugal (Francisco Rego, 2001).

No século XV é instituída na Europa Continental a noção de floresta protegida. Contudo, é com o iluminismo e mais tarde com a revolução francesa que surgem verdadeiramente as primeiras preocupações com a gestão das matas, como um bem público que deve ser gerido, mas cuja principal preocupação era a produção de madeiras (Francisco Rego, 2001).

Nos séculos XVII e XVIII foram efectuadas várias tentativas no sentido de aumentar e preservar a nossa floresta principalmente espécies como o carvalho, sobreiro e azinheira cuja lenha possuía um valor elevado e constituíam um importante contributo na alimentação dos animais.

Em 1878, Barros Gomes, com base nas espécies de árvores cuja madeira era consumida como combustível, é o primeiro a elaborar um trabalho com o título “Cartas Elementares de Portugal para uso nas escolas”, onde faz referência às principais espécies existentes no país e que ainda hoje reflecte a nossa realidade.

No século XIX, com o início da nossa industrialização fomos forçados a recorrer à importação de madeira do Brasil e da Índia porque, e muito embora existissem várias áreas de incultos, a nossa floresta era diminuta. Ainda neste período, assiste-se a uma viragem nos conceitos e políticas do Estado, que até aqui apenas se tinha preocupado com a agricultura e a arborização das dunas do litoral, definindo-se um plano para arborização dos solos do interior com vista á sua protecção, aumento da produtividade de madeira e lenha e regulação dos regimes hidrológicos.

No século XX, surge finalmente um incentivo à política florestal com a arborização de baldios e aumentos significativos na taxa anual de arborização (Lei n.º 1971 de 1938). Todavia, a devolução dos baldios ás comunidades locais e as consequentes dificuldades de gestão, originaram o abandono da floresta e a acumulação de grandes quantidades de biomassa reaparecendo os fogos em número e dimensões cada vez mais significativas, comprometendo seriamente o futuro da floresta portuguesa.

2.1.1 A evolução da floresta em Portugal Continental

A análise histórica dos registos existentes permitem concluir que os primeiros esforços de protecção da floresta são do século VII, através do último Código Visigótico, onde foram descritas algumas medidas para protecção de pinheiros e sobreiros. Todavia, foi apenas com a dinastia Afonsina de 1139 a 1383 que D. Diniz, através da carta de 13 Julho de 1310, tomou medidas de protecção dos sobreiros e de outras árvores, não autorizando a sua destruição. Apesar das boas intenções de D.Diniz, à medida que a nação portuguesa se constituía, as guerras davam lugar à paz, e muitas das florestas eram destruídas para satisfação das necessidades primárias dos povos, ou eram queimadas por estes, para enriquecimento dos solos em nutrientes.

A evolução cronológica dos acontecimentos históricos associados á floresta conduz-nos deste modo a que façamos uma abordagem com base no papel que desempenharam as matas protegidas pelos Reis e Monges junto dos seus palácios e Conventos, as matas e florestas junto das orlas costeiras, o papel do pinhal Leiria e por fim a análise da evolução das florestas associadas às serras e o contributo dos baldios a estas associados no processo de arborização do País.

Para protecção da caça e criação de áreas de lazer, entre os anos 1300 e 1400, surgem significativas áreas de floresta transformadas em coutadas e protegidas por monteiros. A criação destas coutadas gera, desde logo grandes contestações das populações vizinhas, que consideravam a caça e a pesca bens comunitários e não um privilégio de apenas alguns. Para protecção das coutadas, especialmente junto dos paços reais, surgiram entretanto muros que, tal como os muros dos conventos que já protegiam muitas áreas arborizadas, passaram a ter um papel importante na protecção das zonas de caça e lazer (as Tapadas). As Tapadas, além da sua função de protecção das coutadas, tiveram ainda um papel decisivo no estudo e desenvolvimento de plantas medicinais, árvores de fruto e florestais e nas experiências agrícolas que contribuíram para melhorar a nossa agricultura e a sua eficiência. Algumas dessas tapadas deram, mais tarde, origem aos jardins botânicos.

Paralelamente aos acontecimentos descritos, na orla costeira do território que agora é Portugal, o processo de desarborização que já se evidencia no I milénio antes de Cristo, acentua-se significativamente no II e III milénios com o aparecimento dos metais, como o cobre e o ferro que deram origem a ferramentas cada vez mais eficazes para o abate de árvores e práticas agrícolas. Contudo, originaram igualmente, necessidades cada vez maiores de combustível para abastecer os fornos de fundição, iniciando-se então um processo crescente, e muitas vezes irreversível, de pressão sobre a floresta.

As matas do litoral tornaram-se importantes na protecção da agricultura e abastecimento da construção naval, para a qual, se considera fundamental garantir toda a madeira possível e com a melhor qualidade. A título de exemplo, deve referir-se que, em 1415, D. João I faz o assalto a Ceuta com cerca de 200 navios, todos eles construídos com madeira da nossa floresta, disponibilizada por D. Fernando I.

Como nem todas as madeiras eram apropriadas para a construção naval, o sobreiro e o azinho eram os mais utilizados na construção de estruturas que exigiam maior resistência, enquanto o pinheiro manso, que absorve pouca água, era usado nas estruturas abaixo da linha de água e o pinheiro bravo, era reservado para o fabrico de acessórios que não estivessem em contacto com a água.

Em 1605, D. Filipe II, verifica que existe falta de madeira para a construção de naus e navios e manda cortar as matas reais mantendo algumas matas particulares para fornecerem madeira para a armada. Esta medida, associada às invasões francesas, às guerras entre absolutistas e liberais e ao terramoto de 1755, contribuíram para que muitas das áreas arborizadas no interior e exterior das tapadas fossem destruídas.

A tendência para a desarborização é igualmente praticada nas florestas das nossas serras, com especial incidência na serra da Estrela e outras serras das Beiras e Nordeste Transmontano. Na serra da Estrela, é possível confirmar, através de documentação da época, que a partir do II milénio antes de Cristo se inicia um processo de desarborização intenso, acentuado ao longo dos anos, como consequência da pastorícia e da agricultura.

Situação idêntica à descrita para a serra da Estrela ocorre no pinhal de Leiria que, desde sempre, acompanhou a evolução dos interesses do País, sendo as suas madeiras utilizadas na construção naval e como combustível na fabrica de vidros da Marinha Grande. A primeira manifestação de protecção do pinhal de Leiria surge em 1749, com o encerramento da fábrica de vidro, devido aos estragos que fazia no pinhal, e reabertura 20 anos depois (1769) com a condição de apenas utilizar as lenhas resultantes dos desbastes e cortes que, permanecendo no pinhal, eram potenciais fontes de propagação de incêndios.

Com o processo de desarborização a acentuar-se, o recurso à importação de madeira do Brasil origina algum desinteresse pelas madeiras continentais, e em 1796 é atribuída à Marinha a responsabilidade pela conservação dos pinhais reais, controlo dos cortes e a cultura de pinheiros nos lugares onde irregularmente tinham sido cortados. Ainda sobre tutela da Marinha é criada em 1824, a Administração Geral das Matas, cujo administrador produz um manual de instruções práticas sobre a sementeira, cultura e corte de pinheiros, onde se incluíam práticas de gestão dos pinhais de modo a prevenir os incêndios de Verão.

É, contudo, apenas no início do século XIX que, com base em experiências colhidas noutros países Europeus, se inicia a sementeira de pinheiro bravo numa tentativa de protecção das dunas.

D. Fernando II, que em 1834 tinha comprado o convento da Pena com as suas áreas florestais quase completamente destruídas, inicia, em 1839 a sementeira de pinhal, carvalhal e outras plantas que mandou vir de Londres.

Independentemente dos processos de arborização que tiveram lugar, as necessidades de madeiras e lenha não apenas para as construções navais mas também para outras indústrias em permanente desenvolvimento, e as necessidades de correcção do regime hidrológico, conduzem os governantes a considerar os baldios e terrenos incultos como uma solução para o processo de reflorestação do País. Esta política traduziu-se num “relatório sobre a arborização geral do país” com data de 1868, onde eram evidenciadas preocupações não apenas com as areias das costas mas também com a necessidade de arborizar as montanhas do interior.

Como áreas mais importantes a arborizar eram referidos os baldios situados entre as serras do Marão e do Barroso, a criação de parques florestais no nordeste transmontano e serras das Beiras, onde o processo iria sofrer alguma contestação na sequência da necessidade de reduzir o numero de animais, para permitir o desenvolvimento de arvores e arbustos.

Para levar a efeito os planos estabelecidos, a Administração Geral das Matas, passou em 1852 para a tutela do Ministério das Obras Públicas – Repartição de Agricultura.

Em 11/05 do ano de 1872, por decreto-lei, são criadas três divisões florestais (Divisão Norte, Centro e Sul), integradas na então designada Direcção geral das matas, que viria a ser extinta em 1881. Neste período refere-se como facto mais significativo o inicio do ensino florestal em Portugal, em 1856, por Venâncio Deslandes, e a plantação de diversas espécies de arvores no Buçaco e noutros conventos e tapadas, entre os quais se destacam o convento de Tomar, Tapada da Ajuda e de Mafra.

Em 1889, após a morte de D. Fernando, o convento de Sintra, transformado em palácio, seria comprado pelo Estado que, em conjunto com o parque da Pena, então afecto à Direcção Geral de Florestas, passam para a responsabilidade do Instituto de Conservação da Natureza (ICN), que continuou o seu processo de arborização.

Entre os anos de 1881 e 1901 além do descrito pouco mais seria feito pela arborização do País.

Em 1901, torna-se necessário reavaliar as florestas, face ás utilidades naturais das matas no melhoramento das terras, no clima e regime de águas. Desta reavaliação surge o regime florestal publicado nesse mesmo ano, que contribui para o impulso verificado na arborização praticada entre 1901 e 1903, e foi criado em simultâneo, um fundo especial para os serviços florestais e agrícolas com base nas receitas obtidas através da venda dos produtos provenientes das matas. Esta iniciativa permitiu obter uma verba regular e anual destinada a suportar os custos e a regularidade dos trabalhos na floresta, sem depender das verbas do orçamento geral do Estado

Em 1910, com a implantação da República, os destinos dos palácios reais, conventos e matas que lhes estavam associados passaram a ser muito mais diversificados. Entre os anos, 1939 e 1968, os serviços florestais administraram cerca de 700 mil hectares de espaços florestais com base no regime florestal de 1901 e foi possível proteger e controlar o património florestal público e comunitário, de quem, de forma expedita, apenas pretendia adquirir terrenos a baixos preços para empreendimentos de natureza diversa, nomeadamente para a construção de edifícios. É neste contexto que surge o primeiro plano para arborização de 300 000 ha de serras e, mais tarde, um segundo plano a realizar entre 1939 e 1968, que iria incidir sobre cerca de 400 000 ha. Nestes se incluíam parte das dunas ainda não arborizadas e os planos de arborização, desde a foz do rio Minho à ria de Aveiro bem como as áreas junto das praias do Tejo, Sado e Guadiana, para protecção das barras. Mais recentemente foram arborizadas outras áreas florestais no Alentejo e Algarve.

A partir de 1970, a legislação sobre parques nacionais e outros tipos de reservas, esclarecia que estas áreas, por serem de utilidade pública, ficariam submetidas ao regime florestal em vigor. Esta decisão deu origem à criação do parque Nacional de Peneda Gerês em 1971, e das reservas da Arrábida e dos Medos, que foram classificadas com o estatuto de protecção. Em 1999, as áreas classificadas, no continente e nas ilhas, abrangia já uma área de aproximadamente 570 000 hectares.

Com a revolução de Abril de 1974, os baldios foram devolvidos às populações e estabeleceram-se os regimes de associação entre partes e Estado, que seriam igualmente os responsáveis pela sua administração, prevendo-se que os serviços do ministério da agricultura e pescas propusessem planos para a utilização desses recursos. Estes planos contudo, nunca foram elaborados. No mesmo ano, devido à acumulação dos combustíveis nas matas e às tensões sociais existentes, os fogos reapareceram bruscamente em quase todas as áreas arborizadas e originaram situações verdadeiramente críticas entre as quais destacamos os incêndios na serra da Cabreira, onde, em 1975, metade da área arborizada foi destruída pelo fogo. O descrito continuou a verificar-se em 1976, e num pequeno período de tempo destruiu-se quase tudo o que resultava dos esforços de arborização efectuados no passado.

Independentemente dos prejuízos causados pelos fogos, o problema dos baldios persistiu, como se pode evidenciar através da lei de Bases da política florestal de 17/08/96 e de outros diplomas legais entretanto criados.

Os dados históricos apresentados permitem afirmar, que o desinteresse manifestado pelo poder político, na definição de uma política adequada de protecção e desenvolvimento da floresta, fez com que a proporção de florestas públicas na área florestal nacional seja hoje extremamente reduzida, quando comparada com outros países europeus tais como a Suécia e Finlândia, não existindo nos dias de hoje capacidade para responder às novas exigências sociais e culturais. Sintra representa neste contexto uma excepção, como consequência do seu recente reconhecimento pela UNESCO como património Mundial, exigindo do Estado esforços no sentido de restaurar, conservar e valorizar toda a floresta e paisagens envolventes.

De facto, já em 1638, José Bonifácio de Andrade e Silva, se questionava sobre quem, na ausência da floresta, poderia absorver o dióxido de carbono da atmosfera e libertar o oxigénio fundamental para a manutenção de vida no planeta. O reconhecimento desta preocupação, surgiu apenas em 1997 com a adopção do protocolo de Quioto, no qual se aceita que o carbono existente nos solos florestais a nível mundial, representa uma quantidade comparável com o existente na atmosfera e que da vegetação florestal provem cerca de metade dessa quantidade.

A importância reconhecida do papel das florestas nas modificações climáticas globais, na conservação das águas limpas e como espaço de lazer para comunidades locais, são hoje factores que começam a merecer uma especial atenção por parte do Estado, comunidades locais e científicas, como prova a resolução do conselho de Ministro n.º 64 /2003 de 30 de Abril, que aprovou o programa de acção para o sector florestal. Nele se definem as acções que os organismos estatais devem desenvolver neste sector, em articulação com a Direcção Geral das Florestas, enquanto autoridade florestal nacional, e onde se reconhece a necessidade de estabelecer formas institucionais de garantia da participação do sector privado nos seus programas de investigação e desenvolvimento, em estreita colaboração com a comunidade científica

Do ano de 2003 até ao presente (2007), tem-se produzido muita legislação sobre o assunto, e parece reconhecer-se hoje, que a floresta representa um bem essencial à manutenção da vida no planeta. Estamos, todavia, na expectativa para avaliar os efeitos dessa legislação na floresta Portuguesa, nomeadamente no que se refere às medidas que visam a sua protecção e conservação.

2.1.2 Os incêndios florestais

Como referido, os incêndios florestais fazem parte integrante do histórico da floresta portuguesa e ainda hoje constituem uma das maiores ameaças para as florestas, áreas agrícolas e para o ambiente.

Os incêndios florestais são responsáveis elevadas quantidades de gases e partículas que se libertam para a atmosfera e consequentemente pelo agravamento do efeito de estufa com reflexos directos na qualidade de vida no planeta e sobretudo, pelos efeitos de destruição das espécies florestais, que deixam de absorver o dióxido de carbono resultante da utilização excessiva dos combustíveis fósseis, pelas sociedades modernas.

Recorrendo ao relatório provisório de incêndios florestais da Direcção Geral de Recursos Florestais de 03 de Agosto de 2006, é possível avaliar com base no Quadro 2.1, e através da representação gráfica que apresentamos (Figura 2.1), o que tem acontecido às nossas áreas florestais, aqui consideradas como áreas que se apresentavam arborizadas ou incultas no período de 1994 a 2005.

Quadro 2.1- Áreas florestais ardidas no período de 1994 a 2005

Ano	Área Ardida (hectares)
1994	77323
1995	169612
1996	88867
1997	30535
1998	158369
1999	70613
2000	159604
2001	110928
2002	124411
2003	425716
2004	129539
2005	338262
Área Total Ardida(ha) 1 883 779	

Fonte: DGRF, 2006

Considerando o total de área ardida, pode afirmar-se que para um número médio de 7100 incêndios anuais, excluindo os cerca de 20000 fogos classificados como fogachos (área ardida inferiores a 1 ha), no período considerado, foi destruída pelo fogo uma área florestal média anual 156 981 ha, correspondendo a cerca de 71 500 ha de povoamentos florestais, 72 800 ha de matos e 12 681 ha de áreas com utilizações diversificadas.

Na Figura 2.1 é possível identificar, de um modo claro, os anos, em que no período considerado, foram destruídas pelos incêndios maiores áreas florestais.

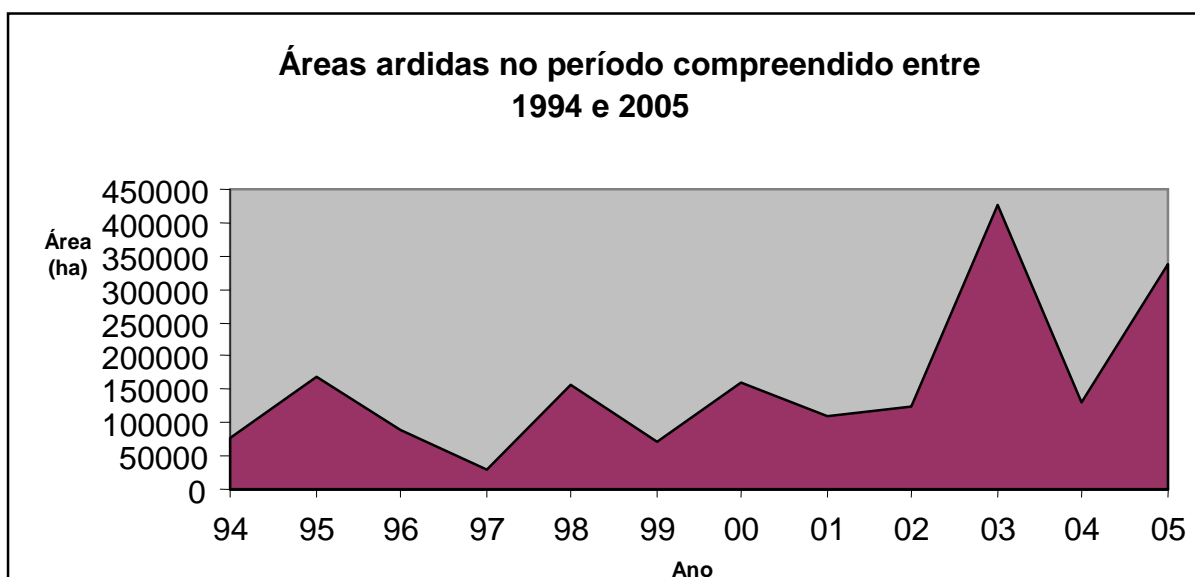


Figura 2.1- Áreas florestais ardidas no período compreendido entre 1994 e 2005 (DGRF, 2006)

A maior área ardida nos últimos doze anos foi em 2003. Contudo, ao compararmos os valores do ano de 2003 com os do ano de 2005 conclui-se que estes se aproximam. Esta constatação não pode deixar de constituir mais um motivo de preocupação sobre o futuro da nossa floresta.

Habitualmente, justificam-se os incêndios com base nas elevadas temperaturas que se fazem sentir em determinados períodos do ano. É certo que as ondas de calor podem influenciar o aparecimento de maior número de incêndios mas, ao homem, não é permitido o controlo do clima. Nestas circunstâncias, o único vértice do triângulo em que se pode actuar é sobre o combustível aqui representado pelas elevadas quantidades de biomassa, que habitualmente se acumula na floresta.

O investimento na manutenção e limpeza da floresta torna-se assim uma tarefa prioritária para responsáveis públicos e privados. Este investimento quando acompanhado de um plano para o aproveitamento adequado dos resíduos daí resultantes pode converter-se numa mais valia para os proprietários e para a comunidade em geral.

Em resumo, pode afirmar-se que o estado das florestas dependerá essencialmente da aplicação de uma silvicultura adequada e integrada num sistema de gestão específico para as diferentes áreas florestais.

O desenvolvimento de uma política eficaz de recuperação das áreas ardidas, com recurso a espécies autóctones (sempre que possível), é igualmente imprescindível à manutenção e conservação da nossa floresta.

A aplicação do princípio de que as receitas geradas pela floresta deverão ser directamente aplicadas em seu benefício (já antes aplicado) é outra das iniciativas que consideramos importante para a sua preservação.

2.1.3 A floresta actual

O anteriormente descrito permite-nos concluir que a floresta portuguesa na sua forma actual, é na sua maior parte recente.

Segundo a Direcção Geral das Florestas existem em Portugal 5,5 milhões de hectares de terrenos com características florestais enquanto o uso do solo em florestas é apenas de 3349327 ha a que corresponde uma taxa de arborização de 38% da superfície do território.

As características da floresta existente reflectem essencialmente o clima de Portugal Continental, cuja influência Mediterrânea se traduz em Invernos chuvosos e frescos e num período longo com reduzida precipitação e temperaturas mais ou menos elevadas. As condições descritas originam uma evapotranspiração potencial muito superior á precipitação o que torna a água um factor limitante do desenvolvimento para algumas espécies.

Quando se estabelece uma comparação entre as zonas com maior disponibilidade de água e as zonas onde se fazem sentir temperaturas mais elevadas, encontram-se espécies sucessivamente mais esclerófitas e resistentes á seca, facto que se verifica quando se caminha do Norte (com maior pluviosidade e de influência atlântica), para o Sul, mais quente e seco (influência Mediterrânea) e do litoral para o interior. As condições climáticas, determinam assim, que as principais espécies que constituem a nossa floresta sejam o pinheiro bravo, o eucalipto, o sobreiro e a azinheira que em conjunto, constituem os três sistemas mais importantes, cobrindo cerca de 88% da área florestal do País.

O pinheiro Bravo com características que lhe permitem sobreviver mesmo em solos degradados, e elevada capacidade para ocupar terrenos deixados livres pelo abandono da agricultura, representa uma das principais espécies associadas à arborização do País, para obtenção de madeira com valor comercial para os mais diversos fins.

O Eucaliptal, por outro lado, deve a sua expansão à elevada aptidão desta espécie para uma silvicultura intensiva e principalmente ao crescimento da indústria da celulose e papel em Portugal, cuja expansão se acentuou na década de 50, do século XX. A análise sumária da evolução do coberto florestal desta espécie revela-nos que em 1965 o eucaliptal ocupava cerca de 100 kha e que em 1999 a área ocupada era de 586 kha. Este dado é bem revelador da procura da madeira de eucalipto após 1956/1957, período em que foram desenvolvidos os primeiros estudos em Portugal para produção de pasta celulósica a partir do eucalipto em substituição do pinheiro utilizado até esta data.

De salientar ainda que além da Companhia Portuguesa de Celulose (já existente, neste ultimo período surgem em Portugal várias outras empresas no sector de produção da pasta de papel, entre as quais se destacaram em 1976, a Portucel e em 1984 a Soporcel. Em 1998 é constituída uma “holding” integrando capitais das duas empresas referidas e também da Inapa, cujos capitais passaram a ser controlados pela Portucel no ano 2000.

A referência às empresas que operam no sector da produção da papel, hoje controladas pelos grupos económicos Sonae e Celulose do Caima, não poderia deixar de ser efectuada no âmbito deste trabalho, pelo que representam para a nossa balança comercial, e sobretudo pelo impacte ambiental resultante da reflorestação de áreas agrícolas com eucaliptos, das quais são proprietários (a celulose do Caima possui uma plantação própria de 28000 ha).

As dificuldades que estas empresas naturalmente irão criar no mercado da oferta e procura dos resíduos provenientes da floresta, que directa ou indirectamente controlam, são variáveis, às quais os eventuais interessados na sua utilização para fins energéticos devem estar atentos.

A intervenção do estado português neste sector tem-se limitado á criação de alguns grupos de trabalho no sentido de encontrarem alternativas para minimizar o consumo de água pelo eucalipto, que coloca em risco os níveis freático sempre que a precipitação anual é inferior a 1000 mm.

Historicamente, pode afirmar-se que, desde os anos 80, quando a área de eucalipto era já significativa e a arborização era efectuada a um ritmo elevado, que existe alguma contestação ás práticas de florestação com eucaliptos, devido aos seus potenciais efeitos no solo, na água e na biodiversidade. Esta situação deu origem à lei nº175 de 1988, para impedir a proliferação de grandes áreas contínuas de eucaliptos e a conversão de montados em eucaliptais. A lei descrita procurou minimizar os efeitos negativos dos eucaliptais nos sistemas adjacentes, em termos de sustentabilidade, e garantir a possibilidade de reconversão de algumas áreas em sistemas mais produtivos, com menor impacte ambiental.

De facto, os impactes resultantes da florestação de áreas muitas vezes impróprias para a cultura de eucaliptos são significativos e as práticas agrícolas associadas à sua exploração foram e são ainda superiores. Estas contribuíram no dia a dia para destruição de parte significativa da nossa florestas, devido aos resíduos que foram abandonados nos terrenos, funcionando como potenciais fontes de incêndio.

No que se refere aos montados, na sua origem, foram utilizados especialmente com fins agrícolas, devido sobretudo á procura de alimentos. Todavia quando a cortiça passou a ter um valor económico superior aos cereais e às carnes, a plantação de povoamentos de sobreiros deram aos montados um carácter mais florestal que agrícola, encontrando-se hoje, muitos deles em estado de degradação devido em parte a uma doença não bem conhecida que contribuiu para essa situação.

Em síntese, pode afirmar-se que os pinhais, os montados e mesmo os eucaliptais representam sistemas de elevado valor sócio cultural de elevada biodiversidade. Contudo, a ausência de uma gestão adequada pelos proprietários florestais, públicos e privados, e as consecutivas alterações nas políticas agrícolas, têm dificultado significativamente a prevenção dos incêndios, o ordenamento florestal e a adopção de práticas para melhorar e manter a sustentabilidade destes sistemas, cuja importância económica é elevada (3% do PIB).

2.1.4 A composição dos povoamentos florestais por espécie em Portugal

A distribuição dos povoamentos florestais por espécie dominante permite-nos afirmar (Quadro 2.2), que o Pinheiro bravo (*Pinus pinaster*), o Sobreiro (*Quercus suber*), o Eucalipto (*Eucalyptus spp*) e a Azinheira (*Quercus ilex*) são as espécies que ocupam 88% da área florestal com maior interesse económico.

Quadro 2.2- Áreas de povoamentos florestais por espécie de árvore dominante

Espécies Florestais	Área (ha)	% Área Florestal
Pinheiro Bravo	976200	31
Sobreiro	712813	22
Eucalipto	672100	21
Azinheira	461577	14
Carvalhos	130899	4
Pinheiro Manso	77800	3
Castanheiros	40579	1
Outras Resinosas	27358	3
Outras Folhosas	102037	1
TOTAL	3201363	100

Fonte: DGRF, 2001-3ª Revisão IFN

No âmbito deste trabalho interessa considerar as áreas dos povoamentos florestais de pinheiro bravo, eucalipto e pinheiro manso, que representam 55% da área florestal e cujos resíduos se pretendem utilizar na produção de bioetanol. Neste sentido, e para que se torne mais fácil definir a localização da unidade produtiva, tendo presente a parte significativa do investimento que representam os custos dos transportes do local da colheita para o local do processamento, vamos recorrer à distribuição das principais áreas dos povoamentos por regiões agrárias nível II, definidas pela Nomenclatura de Unidades Territoriais para fins Estatísticos (NUTS). As NUTS definidas pelo Decreto-lei 46/89 de 15 de Fevereiro, rectificado pelo Decreto - Lei 317/99 de 11 de Agosto, continuam a ser as que apresentam valores mais actuais para as áreas dos diversos povoamentos florestais.

Nos Quadros 2.3, 2.4, e 2.5, apresentamos as áreas principais dos povoamentos de pinheiro bravo, eucalipto e pinheiro manso por regiões NUTS nível II.

Quadro 2.3- Áreas dos povoamentos florestais de pinheiro bravo em regiões NUTS nível II

Região NUTS nível II Portugal Continental	Área (ha)	% Área Florestal
Norte	245600	25,2
Centro	569700	58,4
Lisboa e Vale do Tejo	95400	9,8
Alentejo	59500	6,0
Algarve	6000	0,6
Total	976200	100

Fonte: DGRF, 2001 (3ª Revisão IFN)

Quadro 2.4- Áreas dos povoamentos florestais de eucalipto em regiões NUTS nível II

Região NUTS nível II Portugal Continental	Área (ha)	% Área Florestal
Norte	143100	21,3
Centro	227000	33,8
Lisboa e Vale do Tejo	142900	21,3
Alentejo	130500	19,4
Algarve	28600	4,2
Total	672100	100

Fonte: DGRF, 2001 (3ª Revisão IFN)

Quadro 2.5- Áreas dos povoamentos florestais de pinheiro manso em regiões NUTS nível II

Região NUTS nível II Portugal Continental	Área (ha)	% Área Florestal
Norte	300	0,4
Centro	1000	1,3
Lisboa e Vale do Tejo	14500	18,6
Alentejo	53000	68,1
Algarve	9000	11,6
Total	77800	100

Fonte: DGRF, 2001 (3ª Revisão IFN)

A análise aos valores apresentados (Quadros 2.3, 2.4 e 2.5), quando complementada através de informação mais pormenorizada obtida a partir da distribuição referente às regiões NUTS nível III (DGF, 2001 -3ª Revisão IFN), permite-nos afirmar que os principais povoamentos de pinheiro bravo se situam no centro, no norte e na região de Lisboa e Vale do Tejo, mais especificamente na região do Oeste, Médio Tejo e Lezíria e também no Alentejo Litoral.

No que se refere ao eucalipto, podemos afirmar que esta espécie predomina igualmente na região Centro, com especial relevância nas regiões de Baixo Vouga, Beira Interior Sul, região do Tâmega e no Médio Tejo, Lezíria, região do Oeste, Alto Alentejo e Alentejo Litoral.

O pinheiro manso que tem pouca relevância quando comparado com o eucalipto e pinheiro bravo, poderá dar o seu contributo especialmente no que for possível valorizar na região do Alentejo Litoral.

Em síntese, e de modo a identificar mais facilmente a distribuição de pinheiro bravo e de eucalipto no País, apresentamos na Figura 2.2, a distribuição da área florestal em Portugal Continental.

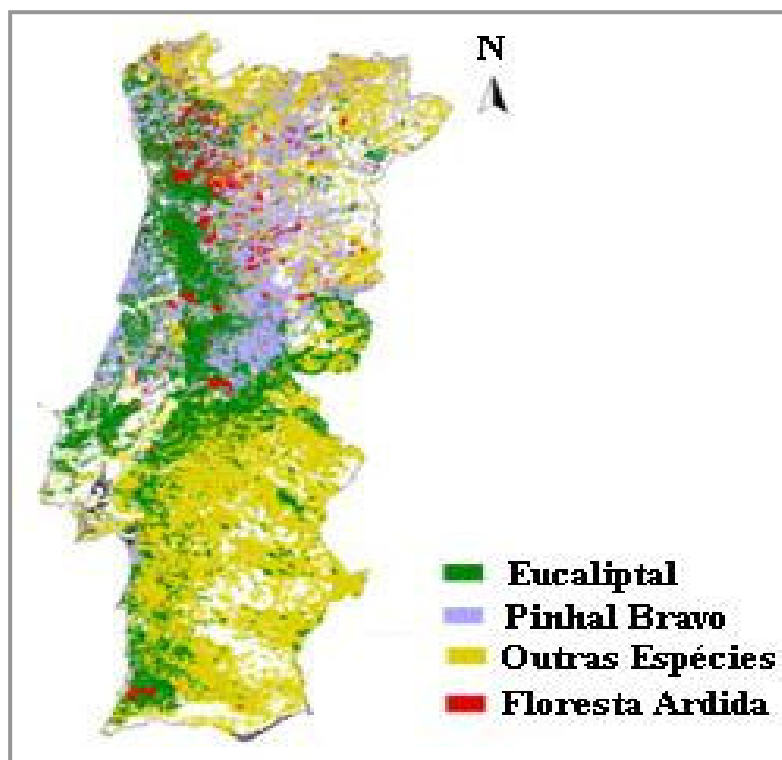


Figura 2.2- Distribuição da área florestal em Portugal Continental (DGRF, 2001)

2.1.5 Breve referência à formação e constituição química dos materiais lenhocelulósicos

2.1.5.1 Breve descrição da estrutura química da parede celular

A biomassa lenhocelulósica, é essencialmente constituída por celulose, hemiceluloses e lenhina, componentes estruturais de alto peso molecular que representam os maiores constituintes das paredes celulares (primária e secundária) das células vegetais.

A parede primária responsável pelo desenvolvimento e crescimento das células pode descrever-se como sendo constituída por microfibrilas de celulose embebidas numa matriz de proteínas e outros polissacarídeos como as hemiceluloses e a pectina, unidos entre si por múltiplas ligações químicas, e por algumas proteínas associadas a glucidos (glicoproteínas) como é o caso da extensina.

A parede secundária constituída essencialmente por cadeias de celulose e elevadas quantidades de lenhina depositadas em camadas sucessivas, contem quantidades inferiores de hemiceluloses e de substâncias pécticas e não contem proteínas.

As células individuais encontram-se unidas umas às outras através da lamela média formando um tecido. A lamela média é constituída essencialmente por lenhina.

Na Figura 2.3 apresentamos um esquema da estrutura da parede celular primária de uma célula vegetal (a) e de uma microfibrila de celulose (b).

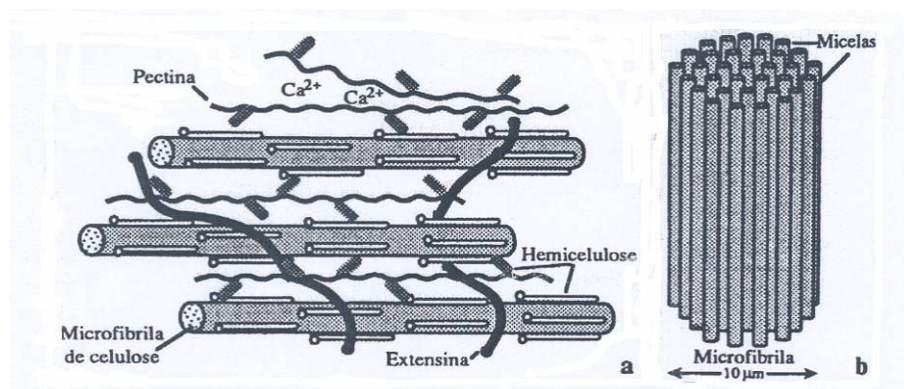


Figura 2.3- Estrutura da parede celular primária de uma célula vegetal e de uma microfibrila de celulose (Pais e Barroso, 1999)

2.1.5.2 Composição química da madeira

A madeira é composta por dois grandes grupos de substâncias: substâncias extrínsecas, de baixo peso molecular, nas quais se englobam os extractivos (compostos orgânicos), as cinzas (material inorgânico), e os componentes estruturais da parede celular que incluem os polissacáridos (celulose e hemiceluloses) e a lenhina (Fengel e Wegener 1989).

As substâncias extrínsecas não fazem parte da estrutura da parede celular e podem ser removidas por solventes.

Dentro do conjunto de constituintes químicos designados por extractivos destacam-se os compostos aromáticos, terpenos, ácidos alifáticos e álcoois.

As cinzas são constituídas por compostos inorgânicos na forma de sais sendo os mais significativos os compostos de sódio, cálcio e magnésio.

Os polissacaridos são constituídos pela celulose e hemiceluloses. Estes compostos representam 60 a 80% dos materiais lenhocelulósicos livres de extractivos.

A lenhina é o terceiro componente estrutural da parede celular e representa 20 a 45% da massa do material isento de extractivos.

2.1.5.2.1 A celulose

A celulose é o polímero mais abundante na natureza, e è continuamente reposta através da redução fotossintética do dióxido de carbono pela luz. A celulose è o principal constituinte da madeira, correspondendo 40-50% da matéria seca na maioria das espécies, e está localizada predominantemente na parede secundária das células.

A celulose é um polímero linear de cadeia longa e peso molecular elevado, formado exclusivamente por unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si através de ligações glicosídicas $\beta(1,4)$. Duas moléculas de glucose adjacentes ligam-se entre si pelos grupos hidroxilos do C1 e do C4, através da eliminação duma molécula de água, dando origem a uma molécula de celobiose que constitui a unidade de repetição da cadeia de celulose.

Na Figura 2.4 apresentamos um modelo estrutural da molécula de celulose.

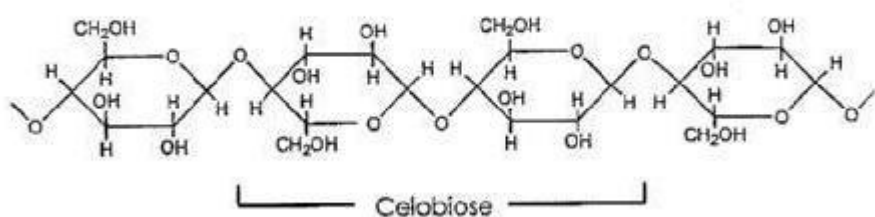


Figura 2.4- Modelo estrutural da celulose (Fengel e Wegener 1989)

A celulose é uma molécula linear que estabelece ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, estabilizando a longa cadeia e permitindo a formação de estruturas supramoleculares. Verificam-se ligações hidrogénio entre os grupos OH das unidades de glucose adjacentes na mesma cadeia molecular de celulose (ligações intramoleculares) que conferem rigidez às cadeias simples, e ligações hidrogénio entre os grupos OH de moléculas de celulose adjacentes (ligações intermoleculares) responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (Fengel e Weneger 1989).

As moléculas individuais da celulose associam-se entre si, formando elementos fibrilares onde as cadeias são orientadas paralelamente. Estas fibrilas são, por sua vez, agregadas dando origem a um longo feixe chamado microfibrila que por sua vez se agrupam para formar as fibras de celulose (fig. 2.3 (b)).

A celulose existe com diferentes graus de ordenação, desde regiões cristalinas muito ordenadas a regiões de menor ordenação, regiões amorfas. A cristalinidade resulta da linearidade das moléculas de celulose, pelas ligações de hidrogénio intramoleculares e pelo paralelismo das moléculas.

A reactividade da celulose depende da sua estrutura física e química. A presença de regiões amorfas e cristalinas conferem-lhe uma acessibilidade diferente dos reagentes químicos e, na generalidade, as regiões cristalinas reagem mais lentamente e são mais difíceis de atacar quimicamente do que as regiões amorfas.

A celulose não é solúvel na maioria dos solventes, especialmente nas zonas cristalinas, embora nas zonas amorfas existam grupos OH e oxigénio disponíveis para o estabelecimento de ligações de hidrogénio com moléculas de solventes.

Na Figura 2.5, indicam-se as posições onde a molécula de celulose pode sofrer as principais modificações químicas e os grupos de compostos que podem resultar dessas modificações.

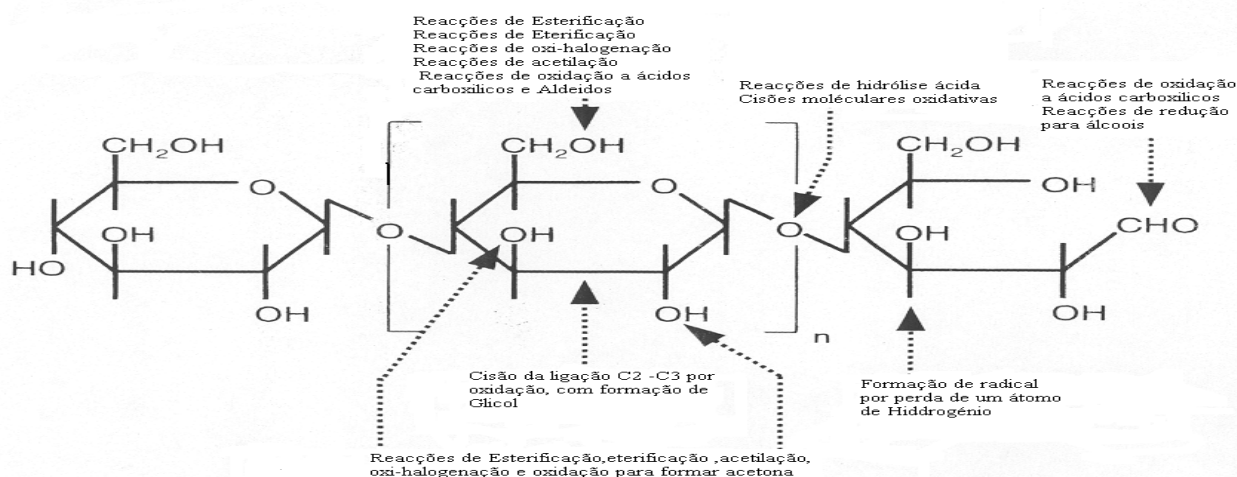


Figura 2.5- Posições onde a estrutura de celulose sofre as principais modificações químicas (David, N.& Shiraishi, S.,2000)

A análise da Figura 2.5, permite concluir que nos polissacarídeos os grupos funcionais que na estrutura molecular ocupam posições extremas, as ligações glicosídicas e os grupos hidroxilo intramoleculares e intermoleculares são os responsáveis pela sua reactividade, alterações significativas de estrutura molecular e comportamento químico, o que se observa de igual modo nos componentes celulósicos e hemicelulósicos.

Quando em solução os grupos funcionais descritos encontram-se disponíveis para participar num numero quase infinito de reacções de oxidação-redução, com formação de diversos compostos químicos cujas estruturas e propriedades químicas dependem essencialmente das características físico-químicas da matéria prima, do solvente utilizado e das condições reacionais de temperatura e pressão.

Em solução os grupos hidroxilo formam facilmente ligações ponte de hidrogénio e são facilmente oxidáveis com formação de aldeídos e cetonas que iniciam o processo de desidratação da matéria-prima e a cisão das ligações glicosídicas facilmente hidrolisáveis em meios ácidos, alcalinos e oxidantes.

A cisão das ligações glicosídicas em meio ácido constitui o princípio do processo de hidrólise ácida dos materiais lenhocelulosicos designado habitualmente por processo de sacarificação. Em meio alcalino a cisão das referidas ligações requer habitualmente a utilização de soluções mais concentradas e temperaturas elevadas.

2.1.5.2.2 As hemiceluloses

As hemiceluloses são polímeros lineares ramificados de monossacáridos unidos por ligações glicosídicas que representam a principal fracção não celulósica dos polissacáridos. Estes polímeros são caracterizados por diferentes ligações glicosídicas entre monómeros (ligações $\beta(1,4)$, $\beta(1,3)$ e $\beta(1,6)$), e por mais do que um tipo de monómero, presente em proporções diferentes (principalmente, D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, D-arabinose e ácido D-glucurónico). As hemiceluloses são geralmente designadas de acordo com o monossacárido que existe em maior proporção. Os monossacáridos presentes com mais frequência são as xilanas, glucomanas e arabinanas.

Na Figura 2.6, apresentamos as estruturas dos principais tipos de hemiceluloses presentes nas madeiras de folhosas e resinosas, respectivamente o o-acetil -4-o- metilglucoronoxilana (a-) e o o-acetil – galactoglucomanama (b-).

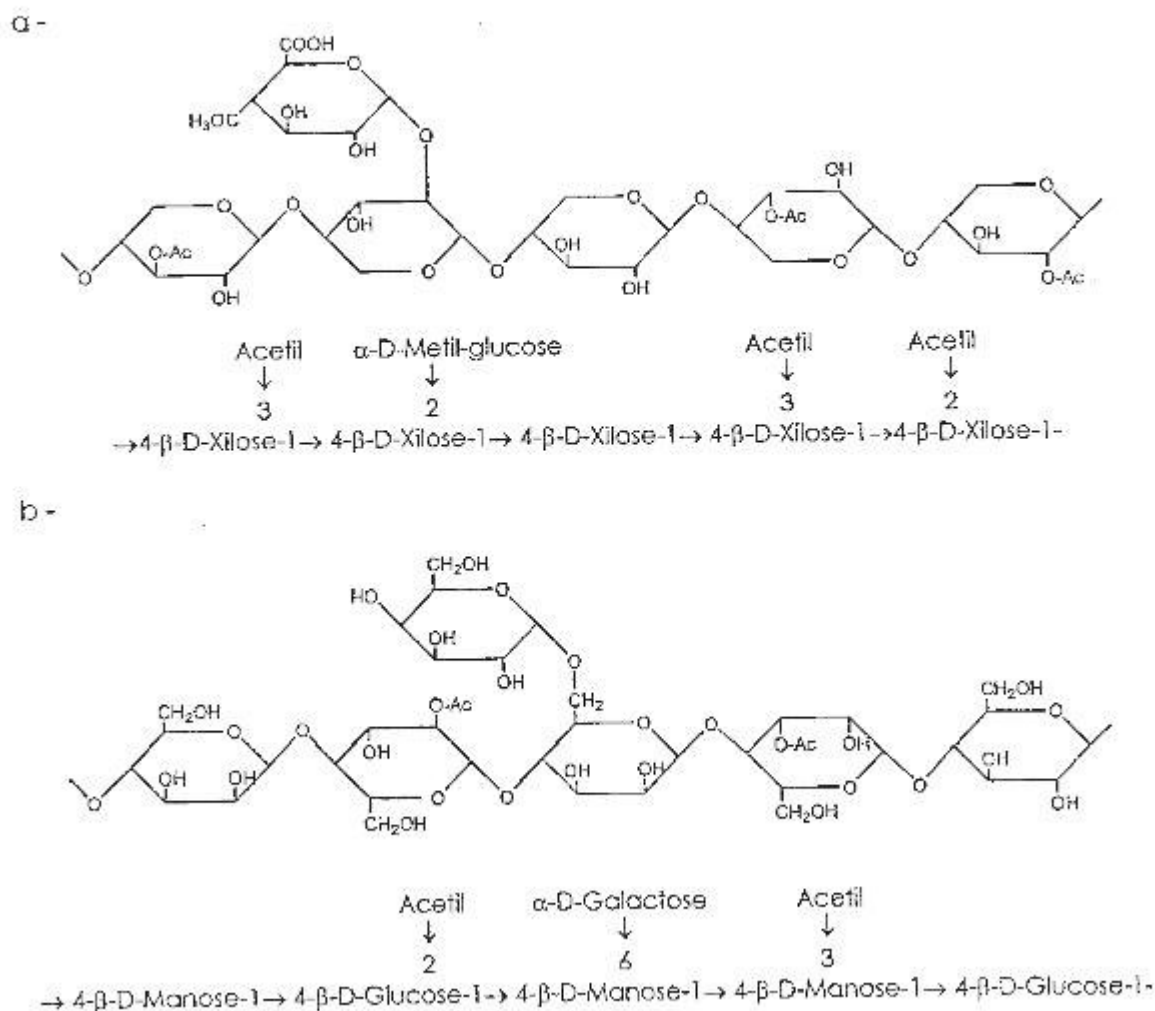


Figura 2.6-Estrutura dos principais tipos de hemiceluloses presentes nas madeiras de folhosas e resinosas (Fegel e Weneger, 1989)

As hemiceluloses da madeira de folhosas são ricas em polímeros de xilanas com pequenas quantidades de mananas, enquanto as hemiceluloses das madeiras das resinosas são ricas em polímeros de mananas e xilanas.

As hemiceluloses apresentam uma estrutura não cristalina a que corresponde uma maior reactividade e consequentemente uma maior facilidade na obtenção dos monossacáridos seus constituintes.

2.1.5.2.3 A lenhina

A lenhina é igualmente um dos polímeros componentes da parede celular que actua como agente de ligação entre as células e confere rigidez à parede celular, tornando-a uma estrutura resistente ao impacto e à compressão. A lenhina não é um composto químico definido em termos de constituição, mas antes um conjunto de materiais amorfos com o mesmo tipo de constituição química, reactividade e estrutura molecular.

A lenhina é uma molécula constituída por unidades de fenilpropano, também designadas por unidades C9, interligadas, formando uma estrutura entrecruzada.

Enquanto a estrutura química das celulosas e hemicelulosas pode ser facilmente estudada e caracterizada e os componentes resultantes da sua degradação facilmente identificados, a lenhina apresenta uma elevada variabilidade associada à sua distribuição morfológica e idade da matéria-prima de onde é extraída.

Sabe-se que as lenhinas nas madeiras das resinosas e das folhosas diferem no seu conteúdo nas unidades precursoras: guaiacilo, siringilo e p-hidroxifenilo.

As resinosas são constituídas predominantemente por unidades guaiacílico enquanto nas folhosas são mais importantes as estruturas siringílicas (Fengel e Weneger 1989)

A título de exemplo e para melhor compreender-mos a complexidade associada à estrutura da lenhina, apresentamos na Figura 2.7 um modelo de estrutura para a lenhina de madeira de uma resinosa. (idêntica complexidade se observa na estrutura da lenhina de folhosas).

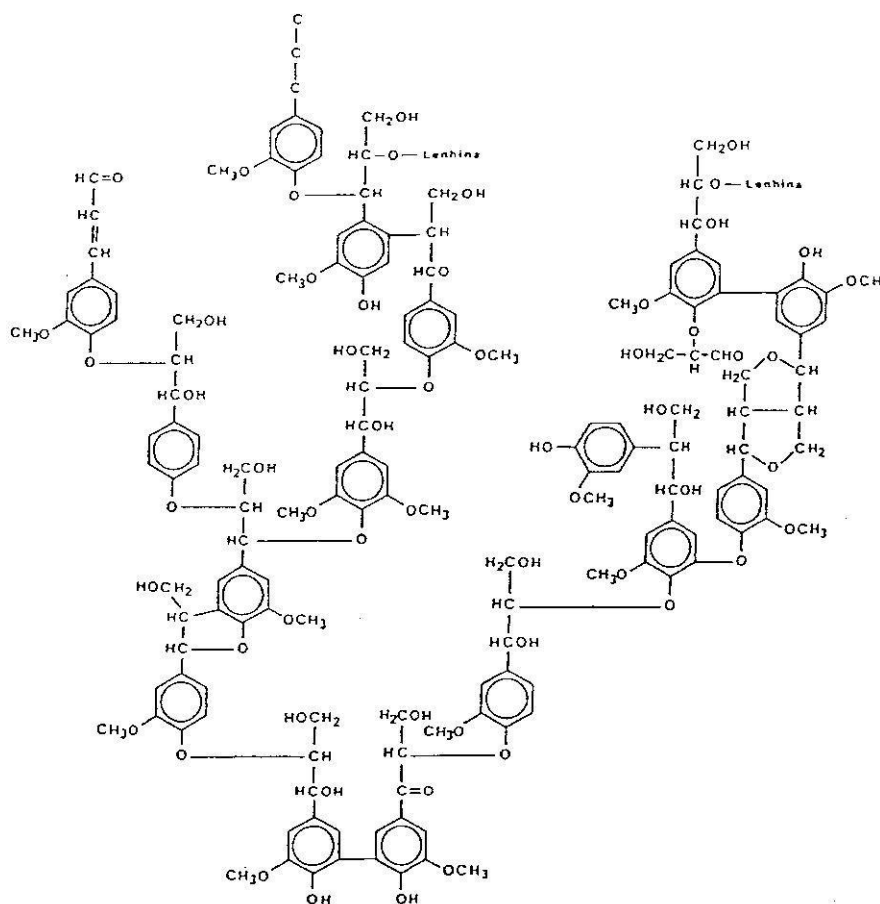


Figura 2.7-Modelo estrutural duma lenhina de madeira de resinosa (Fengel e Weneger,1989).

Na complexa estrutura da lenhina, pelo seu impacto na sua reactividade, destacamos o comportamento das ligações carbono-carbono, os grupos hidroxilo com características fenólicas e as ligações éter nas posições α e β . As ligações carbono-carbono da lenhina são muito resistentes aos ataques químicos.

A degradação ou fragmentação da lenhina está no essencial associada a cisão das ligações α -aryl, β -aryl e α -alkyl éteres, hidrolisáveis em meio ácido, todavia, algumas das ligações na posição α nos éteres quando associadas a cadeias moleculares de hidratos de carbono, podem apresentar velocidades de hidrólise muito reduzidas dependendo do solvente e condições reaccionais.

Os grupos hidroxilo fenólicos que afectam profundamente as propriedades físicas e químicas dos polímeros de lenhina e cuja presença nas madeiras das folhosas é geralmente inferior que nas madeiras das resinosas, são considerados como os componentes mais importantes nos processos de deslenhificação. A capacidade dos grupos hidroxilo fenólicos para promoverem a oxidação da lenhina, a cisão de ligações internas entre éteres e a facilidade de formação de ligações ponte de hidrogénio explicam a maior ou menor facilidade com que se pode efectuar a deslenhificação de alguns dos materiais lenhocelulósicos.

Grupos hidroxilo alifáticos são igualmente encontrados na estrutura da lenhina e, em muitos processos, são igualmente importantes para justificar a sua reactividade na presença de alguns solventes.

Outros grupos funcionais tais como os ésteres, grupos metóxilos, grupos insaturados e unidades funcionais posicionadas nos carbonos 2, 3, 5 e 6 designadas por unidades não condensáveis, são igualmente responsáveis pela maior ou menor reactividade das lenhinas em meios ácidos ou básicos. Em particular os grupos metóxilos (OMe), que apenas são hidrolisáveis em soluções ácidas concentradas e que desempenham um importante papel como indicadores aproximados do numero de unidades de fenilpropanos presentes na estrutura da lenhina.

Em resumo, podemos afirmar que a constituição das células vegetais, o modo como os seus constituintes se encontram depositados nas paredes celulares, as condições ambientais em que se desenvolvem e a diversidade de composição química que apresentam, são variáveis que devem ser objecto de estudo em todos os casos em que se pretenda caracterizar uma determinada espécie.

Enquanto as madeiras das resinosas apresentam habitualmente maiores teores em lenhina que as madeiras das folhosas, estas, apresentam geralmente maiores teores em celulose e hemiceluloses. As diferenças de composição entre as duas espécies permite explicar as principais diferenças que ocorrem no comportamento mecânico e físico-químico das madeiras das duas espécies.

Outros componentes não estruturais de massa molecular mais baixa como compostos inorgânicos e extractivos, fazem igualmente parte da composição da biomassa lenhocelulósica, e a sua identificação e quantificação é um passo igualmente importante na sua classificação e utilização.

2.1.6 Referência a algumas das principais características físico-químicas da biomassa lenhocelulósica

A biomassa florestal apresenta características específicas e variáveis entre plantas da mesma espécie de acordo com as suas origens e regimes climáticos.

Madeiras com idades diferentes e com origens variáveis apresentam características diferentes entre as pontas e a base ou entre a periferia e a zona central para a mesma espécie.

A caracterização físico-química da biomassa florestal de um modo rigoroso apenas será possível com recurso a técnicas laboratoriais aplicadas especificamente a várias amostras de determinada espécie, com diferentes origens e sobre colheitas efectuadas em diferentes zonas da espécie que se pretenda caracterizar.

Uma das características particularmente importante, quando utilizamos unidades mássicas na caracterização da biomassa, é o seu teor em humidade. Por isso é comum utilizar como referência o teor de humidade ou a designação de verde, seca ao ar ou completamente seca.

Os valores médios para a contracção da madeira de eucalipto devido à perda de humidade (lenho seco e lenho verde) correspondem respectivamente a 19% (v/v) e (20% v/v). (Goes, 1976).

A densidade, designada muitas vezes como massa específica, depende da humidade e do teor e natureza dos extractivos, como estes fazem variar o peso ou massa da substância em análise e o seu volume, o valor da densidade obtido através da relação entre a massa da substância e o volume que esta ocupa, nas mesmas condições de temperatura e pressão é igualmente uma variável que depende das características específicas do material analisado e das condições experimentais de análise.

As cinzas, como indicador dos teores de sais inorgânicos presentes nas amostras, permite identificar não só as características dos terrenos onde se efectua o crescimento da espécie em análise, como nos fornece algumas indicações sobre a sua idade.

O facto das madeiras de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e de pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) possuírem maior significado no âmbito da floresta portuguesa, devido à sua produtividade e valor económico, mereceram-nos maior atenção quanto a algumas das suas características físico-químicas.

Nos Quadros 2.6 e 2.7, apresentamos algumas das características físico-químicas para a biomassa de pinheiro bravo e de eucalipto.

Quadro 2.6- Características físico-químicas da biomassa de pinheiro bravo

Material	Humidade (%) (base tal qual)	Densidade Aparente	Densidade específica (g/cm ³)	Cinzas (%) (base seca)
Rolo de lenho verde sem casca	Valores entre 37,2 e 49,0	Valores entre 0,50 e 0,55	Valores entre 0,80 e 0,83	0,25
Serrim verde	41,2	Valores entre 0,26 e 0,37 (1)	-----	0,10
Rolo de lenho seco ao ar com casca	15,0	0,40(2)	0,63 (3) 0,92 (4)	-----
Serrim seco ao ar	14,2	Valores entre 0,24 e 0,32 (1)	-----	0,12
Lenho seco	0,0	-----	0,63	0,25
Casca de pinheiro (abate recente)	18,4	0,25	0,41	0,57
Agulhas de pinheiro	15,4	0,21	-----	2,59
Pinhas	12,9	-----	-----	0,17

Fonte: Matos et al, 1981.

Legenda:(1) – Compactados manualmente; (2) -Desprezando a contracção; (3) –Borne;(4) - Cerne

Quadro 2.7- Características físico-químicas para a biomassa de eucalipto

Material	Humidade (%) (base tal qual)	Densidade Aparente	Densidade específica (g/cm³)	Cinzas (%) (base seca)
Rolo de lenho verde sem casca	Valores entre 40,0 e 53,0	0,82	Valores entre 1,10 e 1,51	-----
Lenho seco ao ar sem casca	15,0	-----	Valores entre 0,67 e 0,92	-----
Serrim seco ao ar	12,0	0,27	-----	0,30
Lenho seco	0,0	-----	Valores entre 0,63 e 0,88	-----
Folhas secas ao ar	10,4	0,11	-----	3,50
Casca seca ao ar	13,8	0,20	-----	Valores entre 1,20 e 2,30
Casca Verde	Valores entre 40,0 e 64,0	-----	1,11	-----
Rolo de lenho verde com casca	-----	0,83	Valores entre 1,09 e 1,35	-----
Pinhas	12,9	-----	-----	0,17

Fonte: Goes, 1976.

Os dados apresentados nos Quadros 2.6 e 2.7, referentes a algumas das características da biomassa de pinheiro bravo e eucalipto, foram os que foi possível obter, após pesquisa intensiva na Direcção Geral de Recursos Florestais, Instituto de Resíduos e na Direcção Geral de Energia.

Nas fontes de informação consultadas não identificamos referências relativas ao modo como os valores indicados foram obtidos. Os próprios autores admitem que os valores apresentados carecem de representatividade. Por esse facto, recomendam que a sua utilização seja efectuada após validação através de ensaios laboratoriais a realizar sob um elevado número de amostras resultantes de colheitas efectuadas em locais diferentes e com diferentes características visuais (mínimo 20). Sempre que não seja possível a validação dos dados, e particularmente no que se refere à densidade, pela sua importância no dimensionamento dos equipamentos de armazenagem, transporte e transformação, recomenda-se a utilização dos valores médios apresentados.

A composição química da biomassa florestal é outra das características importantes. De acordo com as funções da fotossíntese, da condução de alimentos e crescimento, da condução de água e sais, percentagem de casca e de lenho, assim a sua composição será diferente.

Como referido por muitos autores, caracterizar uma madeira é adoptar um ponto de vista, não sendo possível atribuir aos resultados obtidos um significado preciso nem desprezar as indicações daí resultantes como carenciadas de significado.

Considerando as espécies florestais divididas em dois grandes grupos, e já identificadas como espécies de folhosas (grupo onde se inclui o eucalipto), e resinosas (grupo onde se inclui o pinheiro), pode afirmar-se que as primeiras contêm normalmente mais celulose (56-65%) que as segundas (48 a 64%).

No Quadro 2.8, apresentamos alguns dos valores aceites para a composição química média do grupo das folhosas e resinosas.

Quadro 2.8- Composição química média das folhosas e resinosas

Compostos químicos (Material)	Folhosas	Resinosas
Celulose	56 a 65 %	48-64%
Hemiceluloses	25%	25%
Lenhina	18-23%(max.35%)	24-30%
Pentosanas	17-25%	8-14%
Hexosanas	0%	4-11%
Extractivos pelo Álcool ou Benzeno	1-23%	2-14%
Extractivos pela água quente	2-13%	2-11%
Extractivos por solução de Hidróxido de Sódio a 1%	12-37%	10-21%
Cinzas	0,1-4,9%	0,1-2.6%

Fonte: Oliveira, J.,2003.

No que se refere especificamente à madeira de pinheiro e Eucalipto, de acordo com a pesquisa efectuada na Direcção geral de energia, os dados existentes indicam como composição química média, os valores apresentados no Quadro 2.9.

Quadro 2.9- Composição química média das madeiras de eucalipto e pinheiro

Compostos Químicos (Material)	Eucalipto (1)	Pinheiro (2)
Celulose	41,6 %	44,0 %
Hemicelulose	30,6 %	21,5 %
Lenhina	23,7 %	29,5 %
Extractivos	4,0 %	----
Cinzas	0,26 %	----

Fonte: Empresa Geral de Fomento, 1981 (2) e Jerger, D.et al, 1982 (1)

A comparação dos dados apresentados nos quadros anteriores (Quadros 2.8 e 2.9), permite concluir que a composição em hemiceluloses e lenhina para as espécies de folhosas e resinosas não apresenta grandes variações em valor médio, independentemente das espécies consideradas e das características ambientais em que estas se desenvolveram.

No que se refere aos teores em celulose, as condições descritas, em conjunto com as idades das espécies analisadas, podem inverter totalmente os valores esperados. Para os valores apresentados não foi possível identificar a origem das amostras analisadas, nem a incerteza associada aos resultados apresentados.

Por outro lado, em relação à análise elementar da madeira que se apresenta no Quadro 2.10, os valores bibliográficos obtidos permitem concluir que não se verificam diferenças significativas entre espécies, nem entre diferentes amostras com diferentes origens.

Quadro 2.10- Composição elementar mássica média das madeiras de eucalipto e pinheiro

Elemento Químico	Valores médios (%) (1)	Eucalipto (%) (2)	Pinheiro (%) (3)
Carbono	50,0	49,0	51,8
Hidrogénio	6,0	5,9	6,3
Oxigénio	42,0	44,9	41,3
Enxofre	Vestígios	0,02	Vestígios
Azoto	1,0	0,1	0,1
Cinzas	1,0	----	0,5

Fonte: (1) - Oliveira, J., 2003; (2) - Jerger, D. et al, 1982, (3) - Prakash, C., 1972.

Em todos os processos de valorização energética da biomassa florestal, o conhecimento prévio da análise elementar do combustível e do seu teor em humidade são variáveis imprescindíveis.

Diferentes expressões matemáticas podem ser utilizadas no cálculo da energia que se liberta, por unidade de massa de combustível (Poder calorífico), com base na composição elementar ponderal da biomassa, em base seca ou húmida. Uma das fórmulas mais conhecidas é a de Dulong, usada para o cálculo do poder calorífico de carvões, e, igualmente utilizada para estimar o poder calorífico da madeira seca. A fórmula de Dulong traduz-se do modo seguinte:

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 33,77 \text{ C} + 143,8 (\text{H} - 1/8 \text{ O}) + 9,42 \text{ S}$$

Nesta expressão **C**, **H**, **O** e **S** representam as fracções mássicas de carbono, hidrogénio, oxigénio e enxofre presentes na amostra de material analisado.

O processo laboratorial para determinação do poder calorífico superior (PCS) consiste em efectuar a combustão completa de um grama (1g) de biomassa seca em condições de pressão e temperatura controladas a 1 atmosfera e 25 ° C, numa bomba calorimétrica, e medir a energia libertada por unidade de massa do combustível utilizado. A energia libertada nas condições descritas, medida pela variação de temperatura no interior da bomba, representa o poder calorífico superior do material que sofreu a combustão. Neste processo são obtidos outros produtos da reacção, tais como o dióxido de carbono, cinzas, vapor de água e oxigénio.

No Quadro 2.11, apresentamos alguns valores típicos para o poder calorífico superior (PCS) médio de madeiras secas e outros resíduos florestais.

Quadro 2.11- Poder calorífico médio de madeiras secas e resíduos florestais

Material	Poder calorífico Superior (MJ/kg)	Poder calorífico Superior (kcal/kg)
Lenho+ Carrasco	18,4 (1)	4402
Lenho seco	18,8-20,1 (2)	4498-4809
Madeira seca	18.5 (3)	4426

Fonte: (1) - Campos, A.,1981, (2) –Duran, C.,1985, (3) - Jerger, D.et al,1982

Para feitos de balanços energéticos envolvendo madeiras secas, o valor médio mais frequentemente utilizado é de 4200 kcal/kg (17,6 MJ/kg). Recomenda-se contudo que o valor a usar resulte da realização da sua determinação experimental numa bomba calorimétrica (quando possível).

As diferenças encontradas entre materiais da mesma origem e com os mesmos teores de humidade, explicam-se com base nos seus conteúdos em extractivos (resinas e óleos essenciais), devido aos seus valores elevados de poder calorífico e diferentes teores de oxigénio. Em geral, quanto maior o teor em oxigénio presente no material, menor o seu poder calorífico.

No Quadro 2.12, apresentamos um conjunto de valores típicos para o poder calorífico superior de biomassa florestal constituída por madeira de pinheiro, madeira de eucalipto e cascas e folhas destas espécies.

Quadro 2.12- Poder calorífico médio da biomassa florestal de eucalipto e pinheiro

Material	Poder calorífico Superior (MJ/kg)	Poder calorífico Superior (kcal/kg)
Pinheiro	20,2 (1)	4833
Eucalipto	18,7-19,1 (2)	4474-4569
Casca de eucalipto	14,5 (3)	3469
Folha de Eucalipto	22,5 (3)	5383

Fonte: (1)- Prakash, C.,1972, (2)- Jerger, D.et al,1982; (3)-Duran, C.,1985

Quando a madeira possui teores de humidade conhecidos, ou existam condições para a sua determinação, o seu conteúdo energético pode estimar-se através do cálculo do poder calorífico inferior (PCI).

O poder calorífico inferior resulta da correcção do poder calorífico superior pelo calor de condensação da água presente, considerando o calor latente de vaporização desta e a percentagem de hidrogénio (%H) no material. A expressão utilizada para o cálculo do poder calorífico inferior é a seguinte:

$$\text{PCI (kJ/kg)} = \text{PCS} - 2396 ((9 \times \%H/100) + (\% \text{ Humidade}/100))$$

O conhecimento dos valores do poder calorífico superior e inferior das madeiras das diferentes espécies, permitem quantificar a sua valorização energética e justificam o facto da combustão da madeira representar o processo mais antigo de utilização do material florestal.

2.2 A agricultura e a sua evolução em Portugal Continental

Uma breve análise histórica à agricultura em Portugal permite-nos afirmar que a origem e desenvolvimento do sector agrícola no nosso País resultou das necessidades alimentares de sobrevivência.

Devido ao crescimento contínuo da população, ao desenvolvimento económico e à urbanização, aumentou a procura de alimentos e consequentemente, o homem foi forçado a queimar parte da floresta existente e a proteger unicamente as espécies florestais cujos frutos eram importantes fontes de receitas (Sobreiros e Castanheiros). O fogo tinha, tal como nos dias de hoje, a função de criar espaços abertos adequados à agricultura e à pastagem e, simultaneamente, libertar para o solo os nutrientes contidos na matéria orgânica (excepto Azoto), que eram utilizados como fertilizantes.

A prática descrita, foi utilizada durante muitos milhares de anos, e só viria a terminar com a regulamentação do regime florestal em 1903. Iniciando-se então, um intenso processo de florestação que terminou nos finais do século XX.

Hoje, podemos afirmar que o predomínio da agricultura, nos conceitos e nas políticas seguidas, explicam a falta de tradição florestal no nosso País.

A agricultura foi e continua a ser muito importante para a satisfação das necessidades alimentares das populações dependendo a sua existência e continuidade da floresta, que desempenha um papel fundamental na preservação dos solos, na biodiversidade, na captação de carbono e na mitigação dos efeitos das emissões de gases com efeito de estufa, em particular do dióxido de carbono.

Os dados existentes permitem afirmar que o nosso País, pelas suas condições climáticas (hoje a sofrer profundas modificações) e características dos solos, reuniu durante muitos anos um potencial quase perfeito para a existência de um equilíbrio entre espécies agrícolas e florestais. Todavia, a ausência de uma verdadeira estratégia de desenvolvimento florestal e agrícola assente na caracterização dos solos mais adequados para a produção agrícola e florestal foi decisiva para a realidade actual.

De acordo com os dados do Instituto Nacional de Estatística (INE), a superfície agrícola total em Portugal Continental é cerca de 5040 milhares de hectares, distribuídos do modo que apresentamos no Quadro 2.13.

Quadro 2.13- Distribuição da superfície agrícola em Portugal Continental

Distribuição da superfície agrícola	Superfície agrícola (milhares de hectares)
Terras aráveis	1747
Culturas permanentes	706
Prados e pastagens permanentes	1284
Terras agrícolas ocupadas por espécies florestais	997
Outras áreas de exploração	306
Superfície Agrícola Total	5040

Fonte: RGA. INE, 1999

A análise ao descrito no Quadro 2.13, permite afirmar que a superfície agrícola utilizável (SAU), corresponde a 3736 milhares de hectares que são utilizados com culturas permanentes, prados e pastagens e que a área restante corresponde a terras aráveis ocupadas como se descreve no Quadro 2.14.

Quadro 2.14- Distribuição da ocupação das terras aráveis em Portugal Continental

Ocupação temporal das terras aráveis	Superfície agrícola (milhares de hectares)
Hortas familiares	21
Pousio	563
Culturas temporárias	1163
Total	1747

Fonte: RGA. INE, 1999

Considerando a distribuição da superfície agrícola total por regiões apresentada na Figura 2.8, conclui-se que 68% dos terrenos agrícolas se situam nas regiões do Ribatejo e Alentejo. Assim, as culturas a desenvolver nestas áreas, serão condicionadas pelas condições climáticas e pelas características dos solos predominantes destes locais.

No Alentejo é praticada, essencialmente, a cultura de sequeiro, enquanto na região do Ribatejo predomina a cultura de regadio.

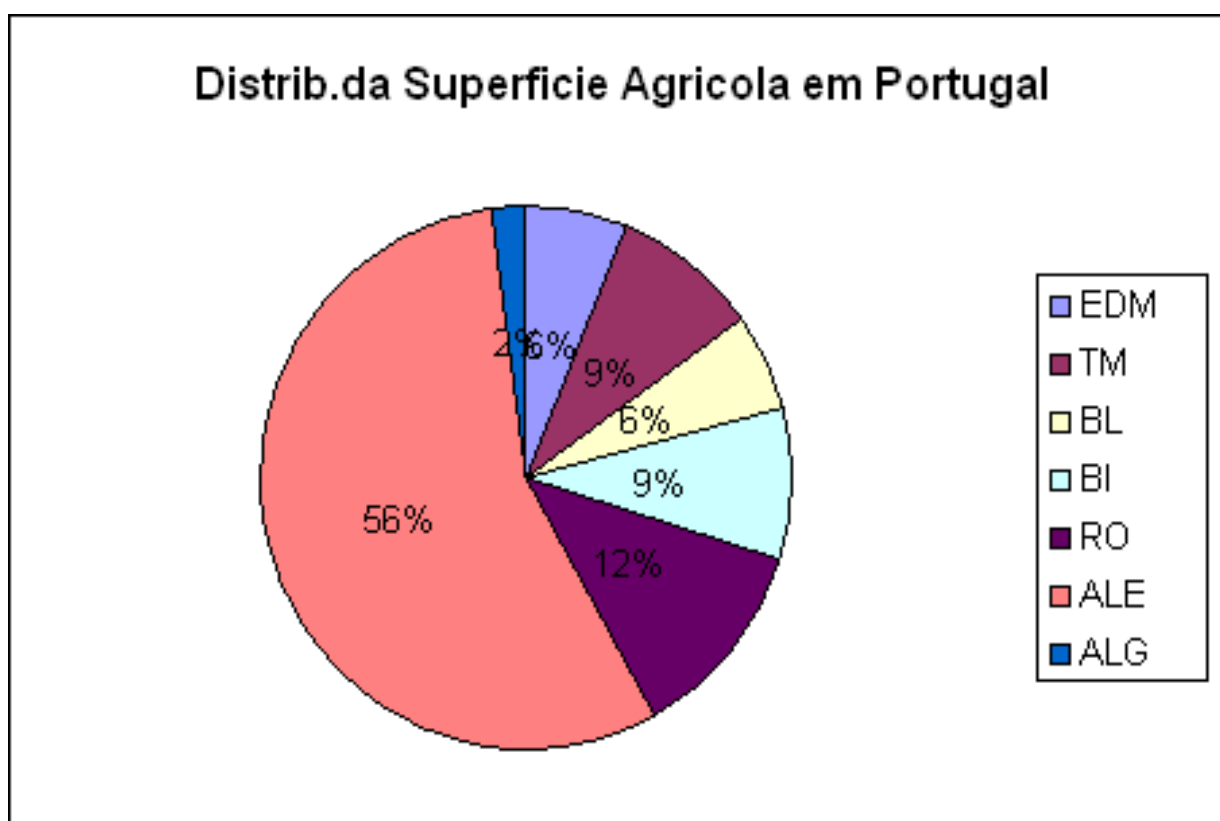


Figura 2.8- Distribuição da superfície agrícola em Portugal Continental. RGA.INE,1999

Legenda: EDM-Entre Douro e Minho; TM-Trás os Montes; BL-Beira Litoral; BI-Beira Interior, RO-Ribatejo; ALE-Alentejo; ALG-Algarve

As culturas temporárias representam para o País a sua principal riqueza agrícola e constituem igualmente a principal fonte de alimentação da população.

A principais culturas temporárias desenvolvidas entre nós, em regime de sequeiro e regadio, e a média das superfícies cultivadas, no período de 2002 a 2004 foram, de acordo com as Estatísticas Agrícolas publicadas pelo Instituto Nacional de Estatística em 2005, as que apresentamos no Quadro 2.15.

Quadro 2.15- Média das superfícies ocupadas por culturas temporárias no período 2002 a 2004 em Portugal Continental

Cultura	Superfície ocupada (milhares de hectares)	Percentagem de ocupação (%)
Cereais	480	78,0
Leguminosas para grão	13	2,0
Batata	49	8,0
Beterraba sacarina	8	1,3
Culturas para a indústria	65	10,6
Total	615	100

Fonte: I.N.E. Estatísticas agrícolas, 2005

Os valores apresentados nos Quadros 2.14 e 2.15, permitem-nos afirmar que, no período em análise, cerca de 53% das terras aráveis foram utilizadas para a produção de cereais, em especial, trigo, milho, centeio, aveia, tritricale e cevada.

De acordo com a mesma fonte, (I.N.E., 2006) no ano de 2005 e 2006 as superfícies médias cultivadas com cereais foram respectivamente 225 000 ha e 218 000 ha. (cerca de 50% da superfície de 2004) (dados provisórios).

No que se refere a culturas para a indústria estas são maioritariamente culturas de oleaginosas, em especial a cultura de Girassol na região do Alentejo. De acordo com os dados do INE, no período compreendido entre os anos de 2002 e 2004, a superfície média de cultivo de Girassol foi de 34192 ha, a que correspondeu uma produção média anual de 18000 toneladas.

Outras culturas de oleaginosas, como a Colza, quando comparada com a de girassol, pode considerar-se uma cultura marginal, devido às irregulares condições de maturação provocadas pelas condições climáticas dos locais onde têm sido efectuadas.

As produtividades anuais das culturas de oleaginosas e de cereais são muito variáveis, e dependem essencialmente das condições climáticas, em especial da precipitação, das características dos solos e da temperatura média anual da região.

Embora o comportamento das culturas de sequeiro, como a do trigo e outros cereais, não sejam tão afectadas nos anos de maiores secas como as culturas de regadio, do milho e do girassol, verificam-se sempre decréscimos significativos na produção, com impactes significativos no sector agrícola.

Como meio de avaliar o modo como têm oscilado as produtividades médias anuais destas culturas, recorreremos mais uma vez aos dados do Instituto Nacional de Estatística para o período de 2002 a 2004, que apresentamos no Quadro 2.16.

Quadro 2.16- Produtividade das principais culturas de cereais em Portugal Continental

Ano	Culturas	Superfície cultivada (ha)	Produção (t)	Produtividade (t/ha)
2002	Trigo	230693	413038	1,79
2003	Trigo	174317	149581	0,86
2004	Trigo	187446	292884	1,56
2002	Milho	140308	796601	5,67
2003	Milho	141609	798021	5,63
2004	Milho	137487	789409	5,74
2002	Centeio	33503	34296	1,02
2003	Centeio	30348	26955	0,89
2004	Centeio	28618	27264	0,95
2002	Aveia	57127	61466	1,08
2003	Aveia	54101	39019	0,72
2004	Aveia	55801	61317	1,10
2002	Cevada	11197	20014	1,79
2003	Cevada	11497	13022	1,13
2004	Cevada	15891	26240	1,65
2002	Girassol	37582	21139	0,56
2003	Girassol	36628	18015	0,49
2004	Girassol	28367	13917	0,49

Fonte: I.N.E.Estatísticas Agrícolas, 2005

A análise aos valores apresentados no Quadro (2.16), permite-nos realçar o aumento da produtividade de cereais verificada em 2002 devido aos valores de temperatura e precipitação média que ocorreram nas regiões do Ribatejo Oeste e Alentejo no período de 2001/2002

No período (2002/2003) verifica-se um decréscimo na produção, devido, não só, à redução das superfícies cultivadas (caso do trigo) como também às condições climáticas que ocorreram.

No período seguinte (2003/2004) ocorreu um aumento efectivo da produtividade em trigo centeio e aveia devido as condições climáticas favoráveis que ocorreram.

Nas colheitas seguintes (2004/2005) e (2005/2006) as estimativas apontam para uma diminuição significativa da produção, devido à redução das superfícies cultivadas, à escassa precipitação ocorrida e à ocorrência de temperaturas médias diurnas do ar (inferiores aos valores dos anos anteriores) acompanhadas por acentuado arrefecimento nocturno e formação de fortes e consecutivas geadas. Neste período a cultura de milho foi a única que apresentou idênticas produtividades.

As culturas de girassol, independentemente dos efeitos climáticos e superfícies cultivadas têm mantido, desde 2001, a sua produtividade média em cerca de 0,50 toneladas por hectare.

Atendendo aos dados descritos, em particular no que se refere a culturas passíveis de utilização energética e considerando as necessidades alimentares nacionais que apresento no Quadro 2.17, julgo ser pouco realista pensar que parte da produção actual possa ser canalizada para esse fim sem recurso à importação.

Quadro 2.17- Consumo médio de cereais, oleaginosas e beterraba para satisfação de necessidades alimentares

Cultura	Necessidades Alimentares (%)
Milho	45
Trigo	9
Girassol	11
Beterraba	20

Fonte: INE, 2004

A beterraba sacarina e o milho, cujas culturas também são praticadas no nosso País com sucesso, poderiam representar, tal como todos os cereais, matérias-primas importantes para a produção de biocombustíveis. Todavia, as necessidades alimentares e a quantidade de água necessária para o seu desenvolvimento, constituem um forte constrangimento à sua utilização. Actualmente (2007), prevê-se, que a utilização da água da barragem do Alqueva, possa ser utilizada na cultura de milho para a produção de biocombustíveis.

A beterraba sacarina e o sorgo constituem igualmente alternativas aos cereais, para a produção de biocombustíveis. A título de exemplo podemos referir que de acordo com o Instituto Nacional de Estatística no período compreendido entre os anos 2002 a 2004 a superfície média cultivada de beterraba sacarina foi de 8297 ha a que correspondeu uma produção média de 584856 toneladas (70,5 t/ha).

A cultura do sorgo sacarino, já há alguns anos praticada no País é ainda considerada uma cultura marginal.

A breve análise da situação agrícola no País, permite concluir que, não sendo possível utilizar os produtos produzidos em hortas particulares e em culturas permanentes para utilização no sector de produção de biocombustíveis, a solução possível será a utilização dos terrenos aráveis em regime de pousio. Esta solução apresenta contudo alguns constrangimentos dos quais se destacam:

- A distribuição das áreas de pousio pelos diferentes Países da União Europeia é efectuada através de quotas, o que não favorece Portugal como pequeno produtor.
- Cerca de 90% das áreas de pousio situam-se no Alentejo, onde as condições climáticas não são favoráveis ao desenvolvimento de algumas espécies agrícolas.
- Não existe em Portugal tradição na utilização de pousio subsidiado para fins não alimentares e as áreas de pousio para este fim encontram-se perto da sua máxima utilização.

Por ultimo interessa referir que estudos realizados por especialistas do sector de biocombustíveis do INETI (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial), tomando como base uma área de pousio de 60000 ha, com culturas de Girassol, Colza e Trigo, concluíram que as produções de biodiesel para incorporar no gasóleo a partir de Girassol e Colza não ultrapassava 1% do gasóleo consumido em Portugal. No que se refere à cultura de trigo para a produção de etanol (solução adoptada em Espanha), os valores obtidos não permitiriam ultrapassar a adição de etanol a mais 1,5 % da gasolina consumida no País.

A fruta produzida e deixada nos terrenos, ou a que nos anos de excessos de produção é utilizada na alimentação dos animais, constitui de igual modo uma matéria-prima de elevado interesse energético.

Na Figura 2.9, apresentamos as principais áreas geográficas de produção de frutas em Portugal Continental.

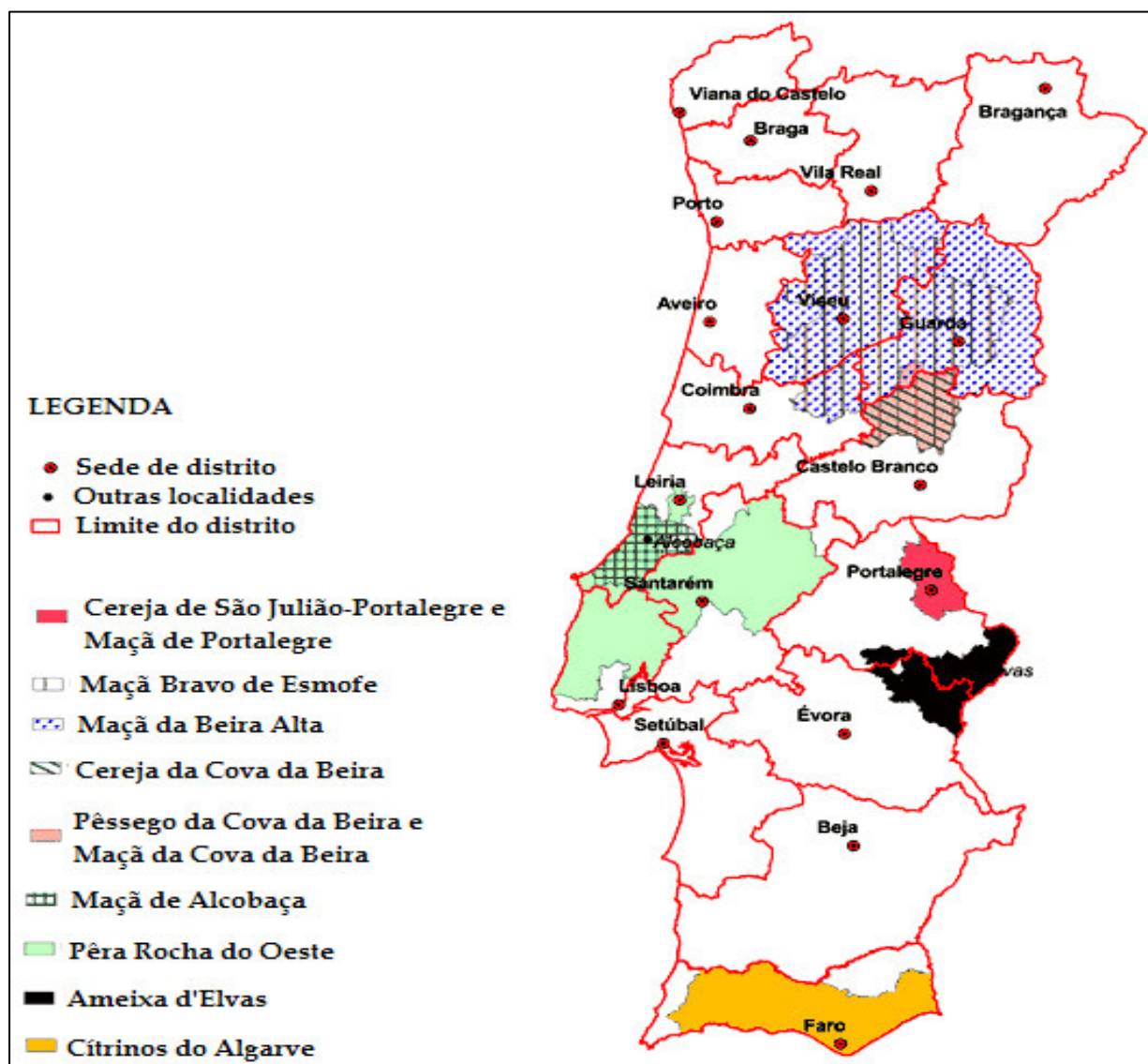


Fig.2.9- Principais áreas geográficas de produção de frutos frescos em Portugal Continental (INE, 2005).

No que se refere à evolução das produções dos frutos com maior interesse para fins energéticos, os dados disponíveis referentes ao período de 2002 a 2004 são apresentados no Quadro 2.18.

Quadro 2.18- Produção de citrinos e frutos frescos em Portugal Continental

Produção (milhares de toneladas)			
ANO	2002	2003	2004
Cultura			
Laranja	277	276	250
Maçã	300	287	277
Pêra	125	90	188
Pêssego	60	56	52

Fonte: INE, 2005

Devido à variabilidade dos dados existentes e às alterações climáticas que se têm feito sentir em Portugal Continental, não é possível avançar com conclusões quanto à evolução da produção, consumo interno e exportações, para os próximos anos.

2.2.1 Características físico-químicas da biomassa de origem agrícola

A biomassa agrícola, tal como a de origem florestal, apresenta uma composição variável, em função das condições climáticas das regiões onde as culturas são desenvolvidas e das exigências edafo-climáticas das diferentes espécies.

Entre as espécies que podem ser consideradas de origem agrícola ou associadas as indústrias agro-alimentares, no nosso País, merecem especial destaque os produtos amiláceos incluindo cereais, as frutas e outros produtos açucarados e os vegetais e legumes.

Os produtos designados por amiláceos, apresentam-se geralmente sob a forma de raízes, tubérculos ou grãos e possuem na sua composição teores de amido que podem variar entre 10 a 25% como na batata ou 60 a 80% como no milho, trigo, aveia, centeio ou grãos de sorgo.

A composição química média dos cereais mais comuns produzidos no nosso País é, a que se apresenta no Quadro 2.19.

Quadro 2.19- Composição química média dos cereais

Cereais	Teor de humidade (%m/m)	Glucidos (%m/m)	Proteínas (%m/m)	Lípidos (%m/m)	Fibras (%m/m)	Minerais (%m/m)
Trigo	12,2	59,6	11,5	2,2	13,0	1,5
Centeio	13,0	60,7	9,5	1,7	13,2	1,9
Milho	12,4	64,2	9,0	3,5	9,6	1,3
Cevada	11,9	63,4	10,6	2,1	9,8	2,2
Aveia	12,0	55,7	12,1	7,1	9,7	2,9

Fonte: Belitz & Schieberle, 2004

Os glucidos presentes na composição dos cereais são constituídos essencialmente por amido sendo possível encontrar na composição da aveia, em particular, outros polissacaridos como a celulose, as hemiceluloses e as pentosanas.

A maioria dos vegetais e legumes são igualmente importantes pelo seu conteúdo em amido, que se estima representar cerca de 50% (m/m) da sua composição química.

O amido é um polissacárido natural com duas componentes principais, a α -Amilose, (polímero linear não ramificado formado por unidades de D-glucose unidas por ligações α -1,4) e a amilopectina, polímero formado unidades de D-glucose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6 nos pontos de ramificação.

No que se refere aos frutos, a sua composição é igualmente muito variável, podendo contudo, estimar-se que em média cerca de 15% seja matéria seca e que os restantes constituintes sejam dissacaridos e polissacaridos como a sacarose e a pectina respectivamente.

A pectina representa o principal constituinte da parede celular do fruto e é quimicamente constituída por cadeias lineares de ácido D-galacturónico, com ligações α -1,4, interrompidas pontualmente por resíduos de L-manose em ligações α -1,2.

A Sacarose é quantitativamente o dissacarido mais importante presente nos frutos. A glucose e frutose são igualmente importantes, mas a sua presença é variável de acordo com o tipo de fruta, condições de cultivo e exploração dos pomares.

No Quadro 2.20 apresentamos a composição química média da parte consumível de alguns frutos produzidos em Portugal.

Quadro 2.20- Composição química média das frutas produzidas em Portugal Continental

Fruto	Matéria Seca % (m/m)	Total de Açúcares %(m/m)	Acidez (1) %(m/m)	Fibra %(m/m)	Pectina %(m/m)
Laranja	14,3	8,3	1,1	1,6	0,5
Maçã	16,0	11,1	0,6	2,1	0,6
Pêra	17,5	12,4	0,2	3,1	0,5
Pêssego	12,9	8,5	0,6	1,9	0,5

Fonte: Belitz & Schieberle, 2004

Legenda:(1)-Soma das percentagens de ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico.

O total de açúcares presentes nos frutos inclui, mono-di e polissacaridos tais como, a glucose, frutose e sacarose. No Quadro 2.21, apresentamos as percentagens médias dos açúcares presentes na parte consumível dos diferentes frutos.

Quadro 2.21-Percentagens médias de monossacaridos e dissacaridos nas frutas produzidas em Portugal Continental

Fruto	Glucose %(m/m)	Frutose %(m/m)	Sacarose %(m/m)
Laranja	2,4	2,4	3,4
Maçã	1,8	5,7	2,4
Pêra	1,8	6,7	1,8
Pêssego	1,0	1,2	5,7

Fonte: Belitz & Schieberle, 2004

Para terminar, é importante referir que os valores apresentados nos Quadros 2.20 e 2.21 apenas devem ser considerados como valores de referência.

Um estudo exaustivo, com base em amostras colhidas em diferentes áreas geográficas, épocas do ano e durante um período mínimo de 5 anos com temperaturas e percentagens de humidade médias anuais diferentes, permitiria obter dados com maior precisão e representatividade estatística.

2.3. Preservação e uso da biomassa florestal e agrícola para fins energéticos

A análise às disponibilidades de biomassa florestal e agrícola no País permitem afirmar que Portugal é um País com elevadas potencialidades nos sectores florestais e agrícolas, cujo aproveitamento de forma sustentável, pode constituir uma das nossas principais fontes de receitas com importantes reflexos no equilíbrio económico das nossas transacções. Se outras razões não existissem esta, seria suficiente para afirmar que a sua conservação e exploração de um modo racional e tecnologicamente adequado, é dever de todos nós e particularmente daqueles que têm a responsabilidade de definir os procedimentos adequados á sua valorização de um modo contínuo.

Entre as diversas iniciativas e acções para proceder à conservação da biomassa florestal e agrícola, destacam-se as medidas de prevenção para redução do número de acidentes naturais ou provocados (incêndios) nestas áreas, que podem ser implementadas através de uma exploração planeada de acordo com as características de cada região e espécie, selecção das espécies adequadas a cada região e realização e acompanhamento de acções de limpeza periódicas.

Os resíduos resultantes das limpezas e os produzidos nos períodos de exploração dos diferentes produtos da floresta e agricultura podem ser utilizados para diversos fins, sendo os mais comuns a produção de madeiras e carvão vegetal, ácidos orgânicos e solventes, fertilizantes, energia eléctrica e outros produtos de utilização comum em síntese química.

O aproveitamento das potencialidades energéticas dos resíduos florestais e agrícolas permitiriam que Portugal reduzisse significativamente a sua dependência neste sector, sendo mesmo de admitir que, com o empenho do homem no seu aproveitamento exaustivo, através de equipamentos adequados de colheita, limpeza e transporte, o País poderia tornar-se auto suficiente.

Em 1983, de acordo com os dados do Instituto dos Produtos Florestais, a indústria de serração constituía um dos maiores produtores de resíduos da madeira, cifrando-se o seu valor em cerca de 2200 toneladas anuais, distribuídas percentualmente em: 23.4% -Serrim; 24.4%- Casca; 45.4% Costaneiras e 6.8% outros.

Como principal destino dos resíduos das serrações destacam-se as suas aplicações para fins energéticos nas indústrias cerâmicas, alimentares e outras (71 %), produção de papel pela indústria da celulose (12%), produção de aglomerados (12%), e os restantes eram exportados ou não eram aproveitados.

Entre 1990 e 2000, as estimativas do Instituto Português da Floresta, indicam que o consumo médio de lenhas e resíduos usados em processos domésticos e em processos de combustão na indústria florestal e fora desta, foram de nove (9,0) milhões de metros cúbicos (equivalentes de madeira redonda), distribuídos do modo seguinte: três (3) milhões de metros cúbicos em consumo doméstico, dois (2) milhões de metros cúbicos em processos de combustão pela indústria florestal e fabrico de carvão e cerca de quatro (4) milhões de metros cúbicos noutros processos industriais fora da indústria florestal.

Outra importante aplicação dos produtos florestais é na construção. A utilização da madeira e da cortiça na construção, traduz-se numa redução significativa no consumo doméstico de energia quando comparada com a energia consumida em edifícios e/ou habitações construídos com outros materiais (betão, aço, alumínio ou tijolo).

A combustão directa da madeira e dos resíduos de floresta, para confecção dos alimentos, aquecimento de água, climatização ambiental e muitos outros trabalhos domésticos e oficinais remonta ao aparecimento do homem na Terra. Este processo representa ainda hoje o processo mais comum utilizado na produção de diversas formas de energia, entre as quais merecem especial destaque a produção de energia eléctrica e a produção de vapor e carvão vegetal.

A serradura, enquanto resíduo resultante da indústria transformadora da madeira constitui igualmente um combustível de grande utilização em queimadores para aquecimento doméstico e industriais. Neste caso a sua utilização em caldeiras como lenha para produção de vapor, representa uma redução significativa no consumo de produtos resultantes dos combustíveis fósseis, especialmente gasóleo e fuelóleo.

Os resíduos florestais e agrícolas, enquanto matéria – prima para a produção de energia representam apenas uma pequena parte dos resíduos incluídos no conceito de biomassa. A Biomassa engloba igualmente os resíduos de origem animal e alguns resíduos industriais e urbanos, em especial a fracção orgânica presente na sua composição.

A fracção orgânica dos resíduos urbanos tem tido em Portugal grande sucesso, especialmente na produção de biogás para produção de calor e energia. A título de exemplo, podemos referir o importante desempenho da empresa Valorsul. Esta empresa iniciou a sua actividade com uma capacidade de tratamento de 40 000 toneladas de resíduos sólidos urbanos e uma produção de electricidade de cerca 9 GWh e prevê aumentar até 2010 a sua capacidade produtiva através da instalação de uma potência de 50 MW.

2.3.1- Principais processos utilizados na valorização energética de biomassa

Não sendo essencial para o desenvolvimento deste trabalho a descrição dos processos mecânicos, termoquímicos e biológicos com maior utilização na valorização energética da biomassa, apresentamos contudo, como ponto de reflexão para todos os que pretendam vir a dar o seu contributo para a resolução da nossa grave dependência energética, uma breve descrição dos principais processos tecnológicos utilizados.

Os processos exclusivamente mecânicos, consistem essencialmente na secagem, fragmentação e /ou compactação dos resíduos para incineração (queima directa). A principal vantagem deste processo consiste na redução do volume dos produtos finais (briquettes ou pellets) quando comparado com o volume inicial da biomassa.

A produção de biocombustíveis a partir de produtos agrícolas como a colza e o girassol, é igualmente um processo que pode iniciar-se através da acção mecânica de trituração da biomassa e extracção dos óleos por diferentes processos físico químicos. A mistura de óleos, é tratada e enriquecida em ésteres metílicos (mínimo 96,5%). Esta mistura é comercialmente designada por biodiesel e pode ser utilizada como combustível no estado puro ou em misturas com gasóleo, em motores de combustão interna do tipo diesel.

As tecnologias de conversão da biomassa envolvendo processos termoquímicos ou biológicos, com maior interesse económico e ambiental para o nosso País, são os que apresentamos de modo esquemático na Figura 2.10.

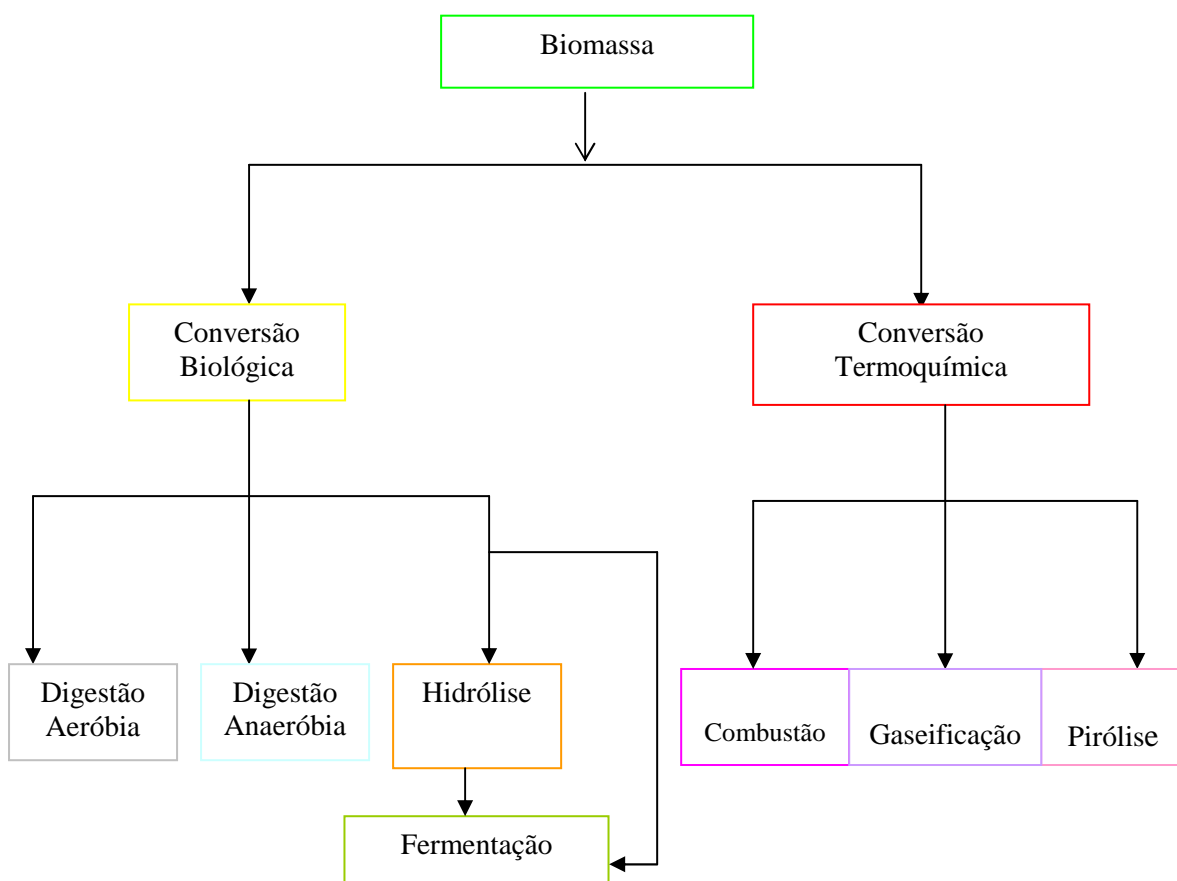


Figura: 2.10-Tecnologias de conversão da biomassa

Como anteriormente descrito, a combustão é uma das tecnologias de conversão da biomassa florestal mais utilizada no nosso País na produção de calor e energia eléctrica. Os processos mais utilizados são a queima directa da biomassa na presença de ar (que actua como comburente), em reactores de leito fixo, leito fluidizado ou queimadores específicos para este combustível na forma pulverizada.

A gaseificação é igualmente um processo tecnológico importante, que se realiza na presença de ar, oxigénio ou vapor. De acordo com o meio (combustível-comburente) em que é realizada, assim se obtêm misturas gasosas com diferentes composições e poderes caloríficos.

O processo de gaseificação associado ao processo de síntese de Fischer-Tropsch representa nos dias de hoje um dos processos mais promissores para a produção de combustíveis líquidos.

O processo de pirólise, também designado por carbonização, representa, tal como a combustão directa, um dos processos mais antigos de conversão da biomassa (geralmente materiais lenhocelulósicos). Neste processo a biomassa é transformada em produtos combustíveis de grande conteúdo energético, tais como: carvão, carvão vegetal e combustíveis líquidos e gasosos. Os processos de pirólise mais utilizados são designados por pirólise lenta, rápida ou “flash”, obtendo-se pela aplicação de cada um deles, combustíveis com diferentes capacidades energéticas.

No que se refere às tecnologias de conversão biológica da biomassa, interessa destacar particularmente os processos de digestão anaeróbia e aeróbia e o processo de fermentação, precedido ou não de hidrólise química ou enzimática da biomassa. O processo de digestão aeróbia, por sair um pouco fora do âmbito deste trabalho, não será abordado com detalhe, embora seja muito utilizado na produção de “composto”, aplicado como condicionador dos solos ou ainda, como alimento para os animais.

O processo de digestão anaeróbia aplica-se essencialmente a resíduos orgânicos, incluindo resíduos florestais, na produção de uma mistura gasosa designada por biogás (metano e dióxido de carbono). O biogás produzido por este processo, após tratamento para eliminar alguns gases com efeitos nocivos nos equipamentos industriais (sulfuretos), pode ser utilizado na produção de energia eléctrica e calor, com uma eficiência igual ou superior à de outros processos termoquímicos.

Por ultimo merece especial destaque o processo de fermentação, em especial a fermentação alcoólica (processo aplicado no âmbito deste trabalho). O processo de fermentação alcoólica é utilizado desde há muitos séculos no fabrico de bebidas alcoólicas e conheceu um grande desenvolvimento industrial a partir de meados do século XX, com a diversificação dos campos de aplicação do etanol (alimentação, produtos químicos e combustível).

2.3.2 Descrição sumária dos principais processos de transformação da biomassa

2.3.2.1 A combustão

O processo de combustão da biomassa, de origem agrícola e/ou florestal, exige um controlo rigoroso das características da matéria prima a queimar, quer no que se refere aos seus teores de humidade, dimensões e quantidades de comburente a utilizar (oxigénio).

Considerando que os materiais agrícolas e florestais, vêm acompanhados, quando verdes, de elevadas percentagens de humidade, a sua utilização em processos de combustão obriga a um tratamento prévio de secagem por exposição ao ar ou ao recurso a secadores tecnologicamente dimensionados para o efeito. A presença de humidade excessiva, torna antieconómica a utilização destes materiais como combustíveis, chegando mesmo a degradarem-se por acção de bactérias (do solo e outras) fungos e insectos, quando não são devidamente acondicionados.

Para que a combustão se realize em boas condições (nomeadamente no acesso de oxigénio à superfície da chama na partícula em combustão) é obrigatório que haja um excesso de oxigénio, tanto menor quanto menor for a dimensão das partículas combustíveis. Quando é utilizado ar como comburente, não se deve ignorar que este é constituído maioritariamente por azoto, o que origina consumos adicionais de energia, na fase de aquecimento da biomassa.

A utilização de ar em excesso como comburente, obriga ainda a sobredimensionar os ventiladores utilizados (o equipamento de ventilação deverá ser tanto maior quanto maior o excesso de ar utilizado).

A quantidade teórica de comburente (oxigénio) a utilizar, deve ser previamente calculada com base no conhecimento da distribuição mássica dos elementos químicos da madeira, isto é, a partir da relação carbono /hidrogénio /oxigénio, desprezando-se o enxofre e o azoto habitualmente presentes em quantidades reduzidas.

Outro aspecto importante no processo de combustão é a dimensão das partículas face às características e dimensões das grelhas de combustão. Este aspecto é particularmente importante na redução da formação de não queimados nas cinzas (sob a forma de carbono) e nos gases de combustão (sob as formas de monóxido de carbono, fuligem, hidrogénio e alguns hidrocarbonetos).

Independentemente das condições processuais, a mistura de gases resultante da combustão será sempre composta por dióxido e monóxido de carbono, vapor de água, óxidos e dióxidos de Azoto (Nox), compostos orgânicos voláteis não metânicos, alguns vestígios de óxidos de enxofre (Sox), amoníaco e partículas. Os gases ao cederem a energia que transportam a outro fluido, com a qual permutam, ou quando utilizados directamente na produção de energia eléctrica, têm que ser obrigatoriamente tratados de modo a não ultrapassem concentrações no ar superiores às permitidas pelo Decreto Lei 111/2002 de 16 de Abril que, em conformidade com o estabelecido no Decreto Lei 276/99, estabelece os valores limite para as concentrações de determinados poluentes na atmosfera.

Quando os gases se destinam a utilização directa em equipamentos industriais tais como turbinas, além das disposições legais descritas para a descarga na atmosfera, a sua concentração em partículas e gases com características corrosivas, são desde logo limitadas pelos fabricantes dos equipamentos.

O custo do equipamento destinado ao tratamento da mistura de gases combustão representa uma das barreiras mais significativas à viabilidade económica deste processo que, sob o ponto de vista energético, é um dos que apresenta maior eficiência.

Para terminar é importante referir que, neste processo, o aproveitamento da energia calorífica não depende exclusivamente do combustível, mas também das condições físicas do material á entrada do reactor (temperatura, humidade e dimensões), do tipo de reactor (forno), das condições de queima e da temperatura dos gases á saída da câmara de combustão.

2.3.2.2 A gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico que consiste na conversão de resíduos sólidos na presença controlada de agentes oxidantes, tais como, ar atmosférico, oxigénio puro, dióxido de carbono, vapor de água ou misturas destes.

Este processo realiza-se numa sequência de três fases: secagem, pirólise e gaseificação propriamente dita.

A secagem, habitualmente efectuada á entrada do gaseificador, tem como função libertar a humidade da biomassa, permitindo assim, maximizar a eficiência da fase de pirólise. O vapor de água formado pode ser utilizado para aquecimento do agente oxidante que alimenta o gaseificador.

No interior do reactor, a biomassa, depois de seca e sem qualquer alteração na sua estrutura química, passa para a zona de pirólise, na qual é decomposta na ausência de oxigénio (desvolatilização), e a temperaturas que podem oscilar entre 150°C e 700°C.

Na fase de gaseificação, o carbono presente na biomassa, é convertido numa mistura de gases constituída essencialmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e hidrogénio (H₂), resultantes das reacções de oxidação - redução que têm lugar no interior do reactor. Algum carvão e cinzas (inertes) constituem o resíduo, que se deposita no fundo do gaseificador.

As reacções que ocorrem nas distintas zonas do gaseificador, em condições térmicas diferentes e na presença ou ausência de oxigénio, são as que apresentamos no Quadro 2.22.

Quadro 2.22- Reações químicas na fase de gaseificação

Reacções na fase de gaseificação	Reacções Químicas	Entalpia da Reacção, ΔH (kJ/mol)
Oxidação	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+395,6
Redução	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-170,8
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	-130,2
	$C + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-87,2
Refor. a vapor de CO (Water-gás shift)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	+40,6
Refor. a vapor de metano (steam reforming)	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	-206,2
Metanação	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	+75,0

Fonte: Franco, C., 2002

A análise às reacções químicas que ocorrem durante o processo, permite afirmar que a reacção principal é exotérmica e corresponde à oxidação do carvão. Esta reacção fornece a energia necessária para as reacções de redução (endotérmicas), e deste modo o processo torna-se sustentável em termos energéticos. Deve contudo salientar-se que a sustentabilidade energética é assegurada apenas quando são utilizados como agentes oxidantes ar ou oxigénio puro. Quando se utiliza vapor de água é necessário fornecer calor exterior e, no caso das reacções de reformação a vapor, monóxido de carbono ou metano são ainda necessárias elevadas quantidades de vapor de água.

Por outro lado, é importante referir que a eficiência da reacção de metanação, que assume igualmente um papel importante na transformação do carvão em metano depende da pressão. Sempre que se pretenda favorecer esta reacção, é imprescindível que se opere a altas pressões.

Pode assim afirmar-se que a escolha do agente oxidante e da pressão de trabalho são determinantes não apenas quanto à sustentabilidade energética do processo, como nas características do gás combustível que se obtém. Quando se pretende obter um combustível com um poder calorífico baixo, a utilização de ar, como comburente satisfaz essa condição. Para obtenção de um gás com um poder calorífico médio, a substituição do ar por oxigénio puro origina a duplicação do valor do poder calorífico do combustível produzido.

Qualquer que seja a composição do gás, o tratamento aplicado na eliminação de partículas e redução dos teores em óxidos de azoto e enxofre, amoníaco e alguns ácidos formados, é imprescindível para que possa ser utilizado em turbinas de produção de energia eléctrica. Esta tecnologia é contudo mais favorável a nível económico, ambiental e energético do que as tecnologias convencionais de combustão directa (Franco, 2000).

Para terminar pode afirmar-se que em alternativa ao aproveitamento energético os gases obtidos por este processo podem ser utilizados na produção de metanol e hidrogénio que possuem um diversificado âmbito de aplicação.

2.3.2.3 O processo de pirólise

Ao contrário dos processos de combustão e gaseificação onde a conversão da biomassa é efectuada na presença de um comburente, no processo de pirólise, provoca-se a decomposição do material por aquecimento a temperaturas e pressões variáveis, em sistemas fechados ou semi-fechados e na ausência ou “quase ausência” de oxigénio.

O processo convencional de carbonização (pirólise) da madeira e de resíduos florestais ou agrícolas, para obtenção de carvão vegetal, desenvolve-se em quatro (4) estágios diferentes, classificados em função da temperatura atingida em cada um dos estágios e definidos como se descreve em seguida:

1º Estágio: Ocorre a temperaturas até 200 °C e consiste no aquecimento mais ou menos prolongado da matéria-prima (função das suas características e teor em humidade), de modo a provocar a libertação da água presente e a secagem do material a carbonizar. É um processo endotérmico.

2º Estágio: Também endotérmico, consiste numa pré-carbonização da matéria-prima a temperaturas entre 200 °C e 250 °C, iniciando-se a decomposição da sua estrutura molecular. Consequentemente ocorre a libertação de alguns grupos hidroxilos com formação de água que se liberta em conjunto com a água impregnada no material. Neste estágio forma-se ainda o ácido pirolenhoso resultante da formação e libertação de alguns ácidos e álcoois tais como, o ácido acético, fórmico e metanol e liberta-se monóxido de carbono e dióxido de carbono.

3º Estágio: É exotérmico e ocorre a temperaturas entre 250 °C e 300 ° C. Neste estágio são libertados os alcatrões leves e líquidos pirolenhosos formados e atinge-se o máximo de libertação de gases.

4º Estágio: Ocorre a temperaturas entre 300°C e 400°C, é exotérmico, e origina a libertação dos restantes componentes voláteis ainda presentes no carvão, contribuindo deste modo para o aumento do seu teor em carbono.

Após a carbonização o carvão é arrefecido durante algumas horas ou dias, em função das características do forno e do procedimento de carbonização, retirado do interior do forno e armazenado.

No processo de pirólise, os dois primeiros estágios são endotérmicos e a sua ocorrência obriga á utilização de uma fonte de energia exterior. Os dois últimos estágios são exotérmicos, e caracterizam-se por uma elevada libertação de calor que é parcialmente transferido e armazenado nos produtos formados sob a forma de energia ou dissipado para o ambiente.

Muitas das instalações ainda hoje em funcionamento em vários países, foram projectadas exclusivamente para o aproveitamento do carvão vegetal, perdendo-se os voláteis condensáveis e não condensáveis para a atmosfera. Esta prática constitui uma fonte de poluição com significativas consequências ambientais e perdas de energia equivalentes a 2,6 kcal/t. de madeira seca (especialmente na fase de secagem da madeira).

O processo de pirólise descrito é vulgarmente designado por “pirólise lenta”, e caracterizado por reduzidas taxas de aquecimento e longos períodos de residência do gás em contacto com os produtos formados. Neste processo obtêm-se proporções idênticas de carvão (20 a 35%), líquido pirolenhoso (30 a 35%) e gases (25 a 30%). Os principais compostos químicos presentes nas fracções de liquido pirolenhoso, alcatrões e gases libertados são os seguintes:

Liquido pirolenhoso: ácido acético e fórmico, acetona, álcool metílico, água e alcatrões solúveis.

Alcatrões: hidrocarbonetos saturados, produtos fenólicos, fenol, cresol e guaiacol

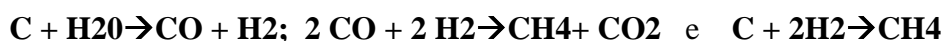
Gases: monóxido e dióxido de carbono, metano e hidrogénio.

Sob o ponto de vista químico o processo por ser traduzido pela reacção seguinte:



Sendo: **n** = um numero inteiro; **C**= carbono e **H₂O** = molécula de água

Simultaneamente ocorrem algumas reacções secundárias, que correspondem á transformação do carvão (carbono) em metano e que podem ser traduzidas do modo que se indica:



Sendo: **CO**= monóxido de carbono; **CO₂**= dióxido de carbono; **H₂**= hidrogénio; **CH₄**=metano

Fazendo variar a temperatura, taxas de aquecimento, pressão, tempos de residência, granulometria, características da biomassa e tipos de fornos, é possível obter produtos finais sólidos, líquidos e gasosos em percentagens muito diferentes.

Os processos de Pirólise mais importantes e com maior aplicação mundial são, o processo convencional ou de pirólise lenta, que acabamos de descrever, a pirólise rápida ou “Flash”, pirólise sob vácuo e pirólise a pressão imposta.

A pirólise rápida ou “Flash” utiliza-se quando o objectivo é a valorização da fracção líquida. Neste processo utilizam-se taxas de aquecimento entre 500 a 800° C e tempos de residência geralmente iguais ou inferiores a um (1) segundo, para evitar o “cracking” térmico dos produtos formados. A fracção líquida, rica em hidrocarbonetos, aromáticos, alifáticos e aromáticos policíclicos (alcatrões) pode ser utilizada na produção de combustíveis líquidos, produção de produtos químicos ou produção de vapor e energia eléctrica.

Quando a fracção líquida não se destina a ser utilizada como combustível, a presença inicial de elevados teores de oxigénio na biomassa, parcialmente transferidos para a fase líquida, constituem uma impureza a eliminar por catalisadores.

Em Portugal encontra-se implementado um projecto para produção de um combustível líquido a partir da pirólise de resíduos plásticos (Estirenos e Poliestirenos). Este combustível destina-se a incorporar em petróleos brutos e gasóleos com baixos teores de enxofre e o rendimento do processo embora dependendo da matéria prima utilizada, situa-se entre 50% a 70% para a fracção líquida, 10% a 20% de carvão vegetal e o restante corresponde á fracção gasosa que é utilizada na secagem da matéria prima e produção de energia.

A pirólise sob vácuo destina-se ao mesmo fim da pirólise rápida. É um processo conduzido a taxas de aquecimento mais baixas, tempos de residência entre 2s a 20 s e com pressões de vácuo pode podem variar entre 2 a 400 milímetros de mercúrio.

Por ultimo, o processo de pirólise a pressões impostas, consiste em submeter a biomassa a temperaturas entre 500 a 700 °C e a pressões geralmente compreendidas entre 2 e 10 bar. O principal objectivo deste processo é a melhoria do rendimento em produto sólido (carvão). Esta solução consiste na acumulação no interior reactor dos voláteis pesados que não conseguindo vencer a pressão imposta, permanecem no reactor e são transformados em coque.

No Quadro 2.23, apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos nos processos de pirólise mais utilizados (pirólise convencional, rápida e a pressão imposta).

Quadro 2.23- Rendimentos em fracções sólidas, líquidas e gasosas em diferentes processos de pirólise

Produtos	Pirólise convencional	Pirólise sob pressão	Pirólise Rápida
Sólidos	20-35%	40-45%	5-15%
Líquidos	30-35%	25-30%	60-80%
Gasosos	25-30%	20-25%	12-20%

Fonte: Franco, C., 2001.

Os valores descritos no texto diferem ligeiramente dos apresentados no Quadro 2.23, devido ao facto dos primeiros terem sido obtidos no departamento de combustíveis do INETI utilizando biomassas com características físico-químicas e condições operacionais diferentes.

Para finalizar, julgo importante referir que, em qualquer processo de pirólise, além das variáveis já mencionadas, outras como a dimensão, composição físico-química das matérias-primas e teores de humidade devem ser consideradas em todos os projectos. O teor de humidade é na maioria dos casos limitante para o processo a aplicar e influência o rendimento esperado.

2.3.2.4 A Digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia, ou fermentação anaeróbia metanogénica, é um fenómeno natural que ocorre com grande frequência em pântanos e no sistema digestivo dos ruminantes.

Este processo bioquímico consiste na degradação da matéria orgânica por enzimas e microrganismos, que atacam a complexa estrutura molecular dos resíduos orgânicos, produzindo compostos de estrutura mais simples que ocupam um volume menor. Simultaneamente forma-se uma mistura de gases, constituída por 50 a 70% de metano, dióxido de carbono, hidrogénio, sulfureto de hidrogénio e vapor de água, em percentagens variáveis com o tipo de substrato e com as condições de digestão.

A comunidade científica está de acordo que as matérias-primas degradáveis por esta via podem classificar-se como biomassa primária e secundária. A primeira é constituída essencialmente por resíduos agrícolas, florestais e marinhos e na segunda incluem-se entre outros, os resíduos urbanos, lamas de estações de tratamento de águas residuais e alguns resíduos industriais.

O processo de degradação das macromoléculas que constituem qualquer um dos tipos de biomassa (proteínas, glúcidos e lípidos) ainda não é completamente conhecido, parece contudo, resultar duma sequência de reacções de oxidação-redução que ocorrem nos resíduos orgânicos. Este processo desenvolve-se em três fases designadas por fase de hidrólise, fase acidogénica ou fermentação ácida e fase metanogénica e podem ocorrer simultaneamente no interior do reactor (digestor). A cada uma das fases correspondem as seguintes transformações da biomassa:

1ª Etapa- Fase de hidrólise ou hidrolítica- Nesta fase as moléculas biodegradáveis de grande peso molecular e insolúveis, designadas por glucídios, proteínas e lípidos, são degradadas em moléculas de menor peso molecular – açúcares, aminoácidos, glicerol e ácidos gordos. As bactérias predominantes nesta etapa são designadas por termófilas anaeróbias.

2ª Etapa-Fase acidogénica ou de fermentação ácida - Os compostos resultantes da solubilização das macromoléculas servem de alimento a um conjunto de estirpes bacterianas anaeróbias e facultativas, que produzem compostos mais simples como o metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, propiónico, butirico, valérico e láctico, dependendo das espécies dominantes e das condições do meio. Os álcoois e ácidos orgânicos são transformados por bactérias anaeróbias estritas em acetatos e formiatos e numa mistura gasosa constituída por hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio. Alguns destes gases são contaminantes do biogás, e são os responsáveis pelos maus cheiros e pela corrosão dos equipamentos.

3ª Etapa - Nesta etapa as bactérias metanogénicas, anaeróbicas estritas, de crescimento lento, produzem metano a partir do hidrogénio e dióxido de carbono a partir dos acetatos. Devido a velocidade lenta com que esta reacção se processa, esta etapa limita a cinética do processo.

O descrito permite afirmar que a digestão anaeróbia metanogénica resulta de um crescimento equilibrado e simbiótico de microrganismos, em que as enzimas e as bactérias anaeróbias e facultativas, que actuam na hidrólise e na fermentação ácida, tornam os substratos orgânicos quimicamente disponíveis para as etapas seguintes, retirando-lhe o oxigénio necessário para efectuar as transformações dos compostos que constituem o material orgânico e eliminam o que é tóxico para as bactérias metanogénicas.

Este processo é de larga aplicação em pequenas comunidades na China e na Índia, onde o gás produzido é utilizado para consumo doméstico e na produção de energia eléctrica. Na Europa tende a aplicar-se em instalações de maior dimensão, permitindo a cogeração, em condições económicas de energia eléctrica e térmica.

Em Portugal, a digestão anaeróbia aplica-se aos resíduos sólidos urbanos que ainda recentemente eram depositados em aterros e nas estações de tratamento de águas residuais para tratamento das lamas. Nos sectores agro-pecuário e agro-alimentar a sua aplicação destina-se sobretudo à produção de gás para produção de energia térmica e energia eléctrica.

Em qualquer dos casos é fundamental referir que a eficiência deste processo depende muito de factores físico-químicos, cujo controlo é imprescindível. Entre esses factores, merece especial destaque a temperatura, que actua como factor limitante da actividade das estirpes bacterianas que produzem a degradação dos resíduos. Outros factores tais como a alcalinidade do meio e o pH, o teor em água dos substratos utilizados, a permeabilidade do reactor ao ar e o teor em nutrientes do meio, são variáveis que exigem um rigoroso controlo para que seja possível obter um rendimento processual satisfatório.

Por ultimo interessa referir que a combustão do metano (gás fortemente nocivo para o meio ambiente) para produção de energia térmica representa a melhor solução económica e ambiental.

2.3.2.5 A fermentação

A fermentação de acordo com *Stanier et al* é um processo metabólico gerador de energia, no qual os dadores e os receptores são ambos compostos orgânicos (Oliveira, J.,1999). O principal grupo de compostos com essas características é designado por glúcidos. Um dos glúcidos termodinamicamente mais estável, que faz parte integrante da maioria dos produtos que consumimos diariamente é a glucose. Outros compostos como aminoácidos, ácidos gordos e bases azotadas apresentam comportamentos idênticos.

A glucose e a frutose e outros glúcidos (açúcares) com quatro, cinco ou seis átomos de carbono constituem um grupo de compostos açucarados de estrutura química simples, designados por monossacaridos.

A sacarose e a maltose igualmente presentes em muitos produtos açucarados, são designados como dissacaridos, e apresentam uma estrutura química constituída por duas moléculas de monossacaridos. (glucose e frutose).

Outra classe de compostos de estrutura química mais complexa a partir dos quais é possível obter compostos açucarados de estrutura mais simples e facilmente fermentáveis, é designada pela classe dos polissacaridos. Os polissacaridos encontram-se presentes nos cereais e nos tubérculos sob a forma de amido e nos materiais lenhocelulósicos na forma de celulose e hemiceluloses.

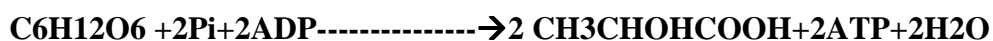
As moléculas de glúcidos de estrutura simples como a glucose, frutose e a sacarose podem ser facilmente degradadas por enzimas e co-enzimas em condições aeróbias e anaeróbias. Em condições aeróbias, como se verifica no catabolismo da respiração, os produtos resultantes dessa degradação são dióxido de carbono e vapor de água.

Os processos que se realizam em condições anaeróbias designam-se por fermentações. As fermentações podem ser realizadas por diferentes vias às quais correspondem igualmente diferentes sequências metabólicas, e diferentes produtos finais.

Nos processos de fermentação mais comuns são utilizadas as vias seguintes: Embden-Meyerhof-Parnas (EMP); Entner-Doudoroff; ciclo das Pentoses e outras Vias.

Nos processos de fermentação pela via EMP, a glicolise ou dissolução de açúcares, com formação de duas moléculas de ácido láctico ou lactato por cada molécula de glucose fermentada, é o principal mecanismo de utilização anaeróbia de açúcares. Este processo é realizado em diferentes passos reaccionais identificados de acordo com a designação do produto final.

O processo mais comum de degradação da glucose é designado por fermentação homoláctica e pode ser representado pela seguinte reacção química:



Sendo: **C₆H₁₂O₆**-glucose; **Pi**-fosfato inorgânico; **ATP** – adenosina-tri-fosfato

CH₃CHOHCOOH-ácido láctico; **H₂O** – água; **ADP**-adenosina-di-fosfato

Outros processos de fermentação igualmente muito utilizados são os seguintes:

- **Fermentação alcoólica** - Os produtos finais obtidos são álcool etílico (etanol), dióxido de carbono e água.
- **Fermentação butanediólica** - Os produtos finais obtidos são o 2,3 butanediol e ácido láctico, acético, succínico e fórmico ou dióxido de carbono e hidrogénio
- **Fermentação butirica** - Os produtos finais obtidos são os ácidos butirico e acético, dióxido de carbono e água.
- **Fermentação ceto-butirica** – Neste processo obtém-se uma mistura de produtos resultantes da fermentação butirica, butanol, etanol, acetona e isopropanol.
- **Fermentação ácida mista** – Obtêm-se os mesmos produtos da fermentação butanediólica com excepção do 2,3 butanediol.
- **Fermentação propiônica** – Obtêm-se os ácidos propiônico,acético ,succínico e dióxido de carbono.

Das restantes sequências metabólicas pelas vias Enter-Dondoroff; ciclo das pentoses e a designada por “Outras Vias”, destacamos a fermentação láctico – acética, que pode conduzir à formação de três moléculas de acetato e duas de lactato por cada duas moléculas de glucose fermentadas

No âmbito deste trabalho, cujo objectivo é aplicar o processo de fermentação alcoólica aos substratos obtidos por hidrólise química de resíduos florestais e agrícolas, apresentamos em seguida uma descrição pormenorizada do referido processo pela via EMP.

2.4 A fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é um processo bioquímico realizado em diferentes passos reaccionais, na presença de agentes de fermentação previamente seleccionados, de acordo com as características do meio em que a reacção se realiza e dos produtos que se pretendem obter.

Este processo é quase sempre procedido da dissolução dos açúcares (glicolise) e ocorre em diferentes fases. A primeira fase termina após a transformação da glucose em gliceradeído -3-fosfato, com consumo de duas moléculas de fosfato da adenosina-tri-fosfato (ATP) e formação da adenosina-di-fosfato. Na segunda fase ocorrem as reacções de oxi-redução, com formação do piruvato ou do lactato e libertação de moléculas de fosfato, que se encontram sob a forma inicial de adenosina-tri-fosfato. (ATP). Após a formação do piruvato ocorre uma terceira fase na qual o piruvato é descarboxilado, pela acção da enzima descarboxilase do piruvato em acetaldeído e dióxido de carbono, sendo o acetaldeído reduzido a etanol através de NADH e de iões hidrogénio (H^+), na presença da enzima deshidrogenase do álcool etílico.

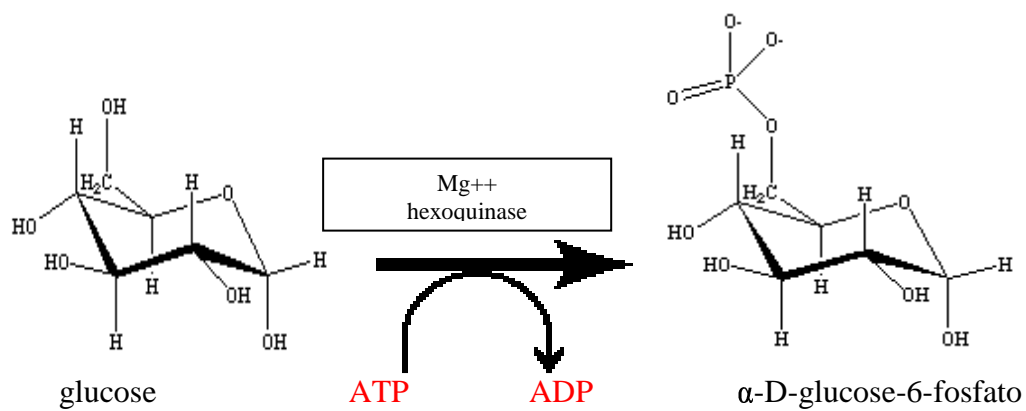
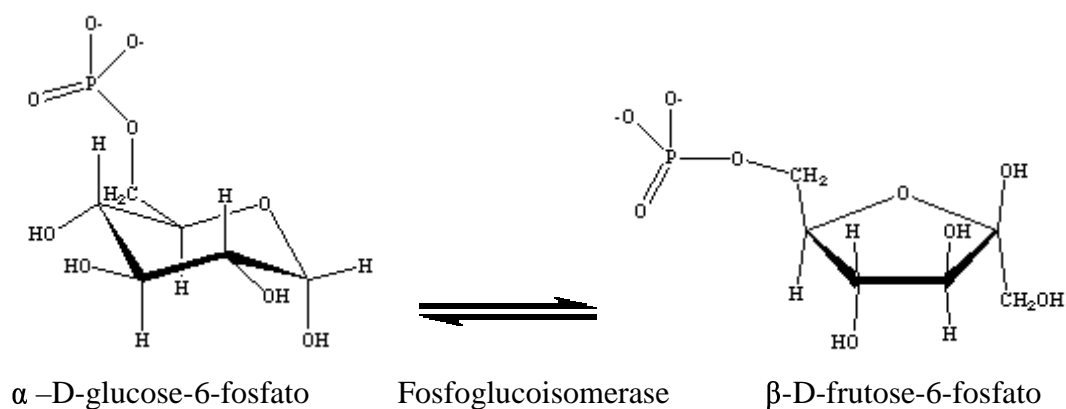
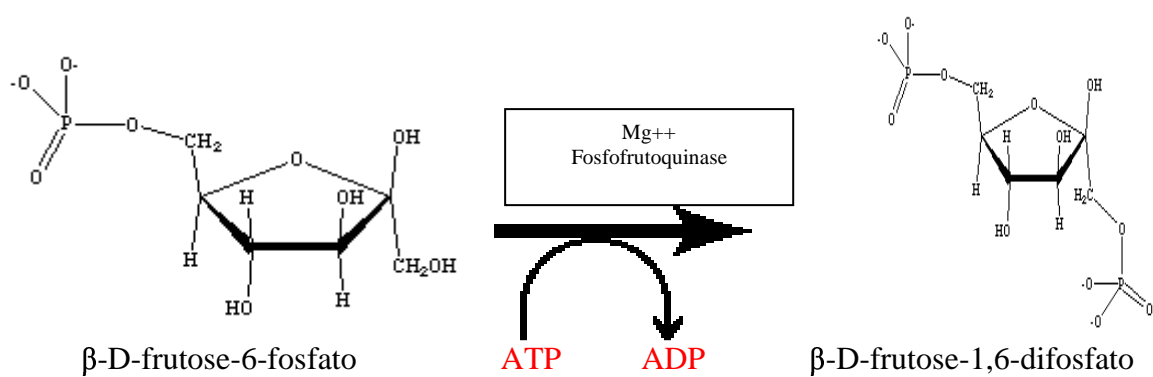
Nas páginas seguintes (Fig.2.11) apresentamos, de modo esquemático, os diferentes passos das reacções que ocorrem nas diferentes fases do processo e que correspondem às seguintes reacções globais:

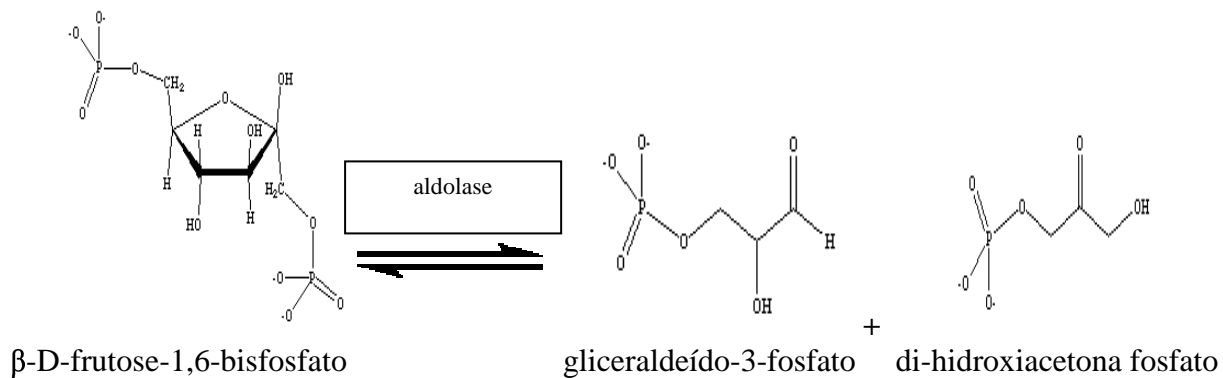
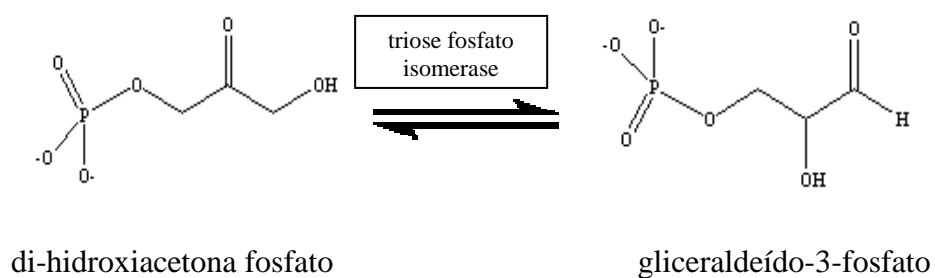
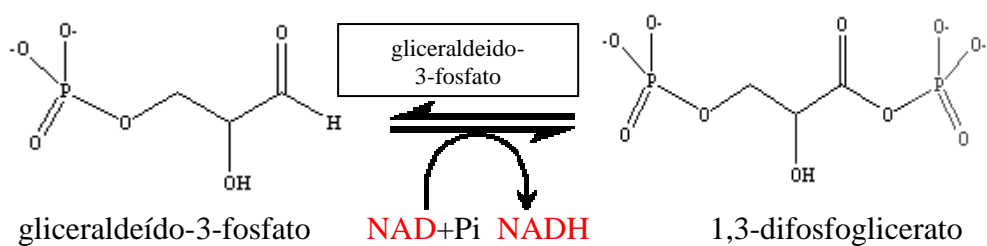
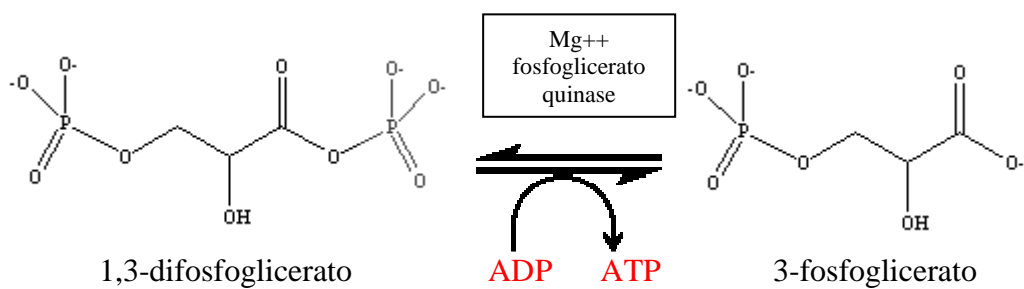


As estruturas moleculares e simbologia utilizada têm a seguinte correspondência:

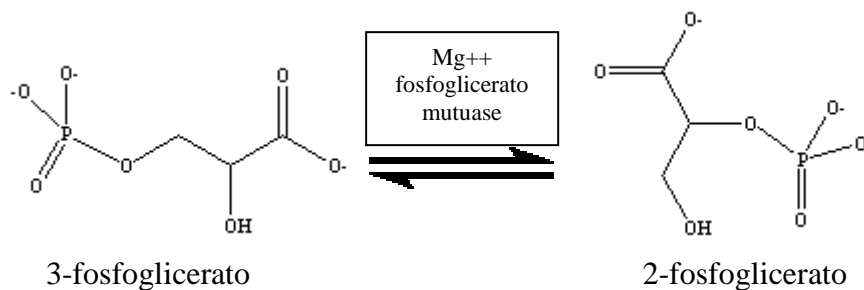
$C_6H_{12}O_6$ – glucose; **$CH_3H_4O_3$** -ácido pirúvico; **CH_3CH_2OH** – álcool etílico (etanol)

H_2O – água; **CO_2** -dióxido de carbono; **ATP** – adenosina – tri-fosfato; **ADP**-adenosina – di-fosfato – **P_i** -fosfato inorgânico

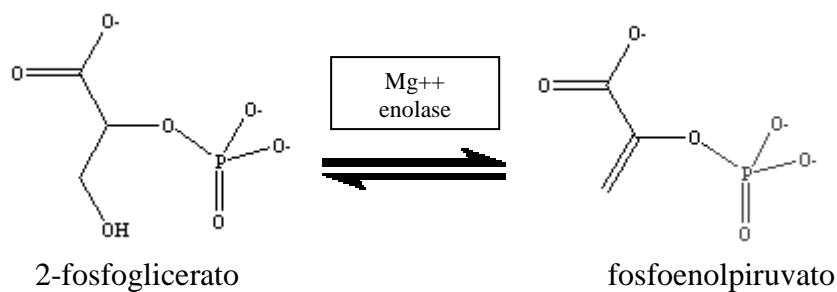
1ª Reacção**2ª Reacção****3ª Reacção**

4ª Reacção**5ª Reacção****6ª Reacção****7ª Reacção**

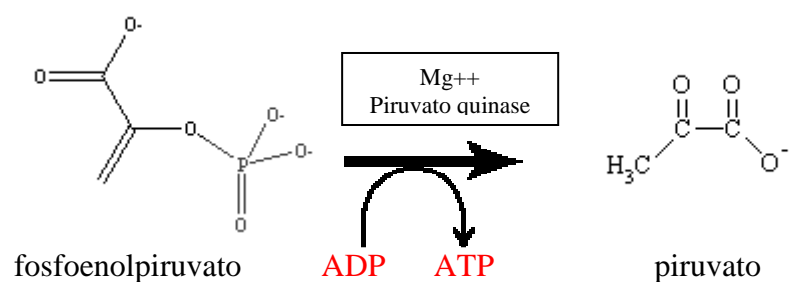
8ª Reacção



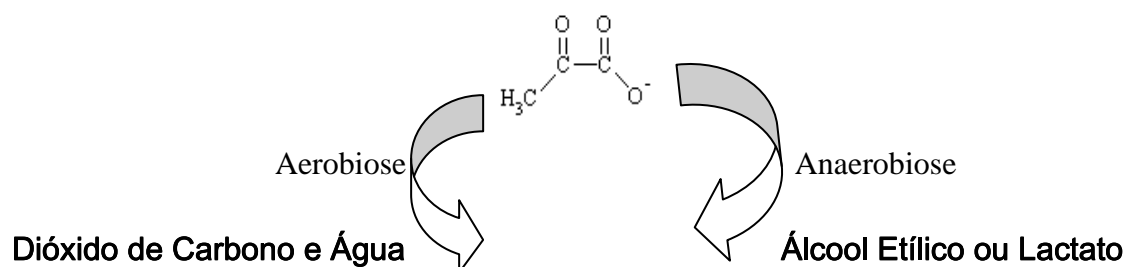
9ª Reacção

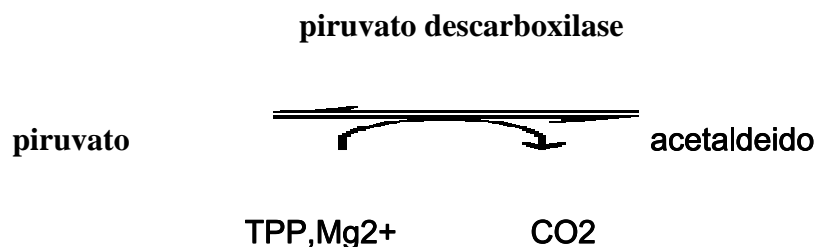
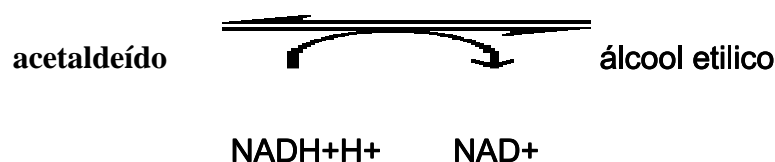


10ª Reacção



PIRUVATO



11ª Reacção:**12ª Reacção:****Figura 2.11- Sequências metabólicas do processo de glicólise pela via EMP****2.4.1 Descrição sumária das reacções envolvidas no processo de fermentação alcoólica**

Na primeira reacção do processo verifica-se a fosforilação no carbono seis(6) da D-glucose na presença de uma molécula de adenina-tri-fosfato com formação da α -D-Glucose-6-fosfato e uma molécula de adenina di-fosfato (ADP). A reacção ocorre na presença da enzima hexoquinase e do ião magnésio. A presença de magnésio é indispensável em todas as reacções onde intervêm compostos de fósforo para que este seja fixo sob a forma de compostos de transição e assegure a continuidade energética do processo. A enzima hexoquinase que actua como catalizador da reacção, actua do mesmo modo na presença de frutose e manose quando presentes nos substratos. Outras enzimas como a glucoquinase poderiam ser utilizadas. A hexoquinase que se encontra presente nas leveduras, bactérias, tecidos animais e vegetais, apresenta como vantagens, a sua maior afinidade para a glucose e o facto de ser a mais abundante.

No passo seguinte a α -D-glucose-6-fosfato é isomerizada na presença da fosfoglucoisomerase com formação da β -D-frutose-6-fosfato. Este composto ao utilizar uma molécula de adenina – tri-fosfato (ATP) na presença da enzima fosfofrutoquinase forma um diéster (β -D-frutose-1,6-di-fosfato). A fosfofrutoquinase é uma enzima com propriedades de regulação e de elevado peso molecular que origina uma reacção irreversível em condições intracelulares, na qual a ATP pode ser substituída por outras coenzimas.

Seguidamente (4ª reacção), em condições controladas de concentração celular de frutose difosfato e na presença da enzima aldolase ocorre a cisão molecular da β -D-frutose -1,6-di-fosfato em di-hidroxiacetona fosfato e gliceraldeído-3-fosfato. Esta reacção é reversível e a di-hidroxiacetona formada pode condensar-se com outros aldeídos fosfatados, além do gliceraldeído com formação de diferentes oses.

A mistura das duas trioses formadas, contém cerca 90% de di-hidroxiacetona e nestas condições é fundamental proceder á isomerização da acetona a aldeído na presença da enzima isomerase da triose-fosfato que actua como catalisador, obtendo-se assim o gliceraldeído-3-fosfato (objectivo da primeira fase da glicolise).

Na segunda fase do processo, ao contrário da primeira, na qual que se verifica um consumo de adenina-tri-fosfato (ATP), ocorrem um conjunto de reacções de oxidação- redução com síntese desta molécula.

Na primeira reacção desta fase (6ª etapa), ocorre a oxidação do gliceraldeído -3-fosfato a 1,3-di-fosfoglicerato pela enzima desidrogenase do gliceraldeído-3-fosfato. (proteína constituída por quatro subunidades idênticas em forma de cadeia polipeptídica simples com 330 resíduos de aminoácidos). Esta reacção é reversível e pode ocorrer no sentido da formação do aldeído ou do fosfoglicerato. O controlo da concentração dos reagentes e dos produtos da reacção na presença da co-enzima nicotinamida-adenina-dinucleotido (NAD) sob a forma oxidada (NAD^+), que actua como receptor dos electrões cedidos pelo grupo aldeído é imprescindível.

O mecanismo reaccional associado à reacção anteriormente descrita é complexo, mas suficientemente conhecido para se poder afirmar que ocorre em dois passos. No primeiro, forma-se o 3-fosfoglicerato, com redução do NAD^+ a NADH . O NADH ao ceder o hidrogénio e o electrão captado ao ião NAD^+ livre, origina a modificação da enzima a acil-enzima e o grupo acilo é transferido para um fosfato inorgânico (Pi), obtendo-se 1,3-difosfoglicerato reconstituindo-se a forma oxidada da enzima que, assim, pode iniciar um novo ciclo.

O 1,3-difosfoglicerato na presença da enzima quinase do fosfoglicerato é transformado em 3-fosfoglicerato ocorrendo em simultâneo a fosforilação da adenina-di-fosfato (ADP) a adenina-tri-fosfato (ATP). Esta reacção é altamente exotérmica e acoplada à reacção da formação do 1,3-difosfoglicerato a partir do gliceraldeído, garante o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do 3-fosfoglicerato. Por transferência do grupo fosfato do carbono 3 do 3-fosfoglicerato na presença da enzima fosfogliceromutase, forma-se o 2-fosfoglicerato (8ª reacção).

O 2-fosfoglicerato por desidratação enzimática na presença da enzima enolase origina a formação de fosfoenolpiruvato e água.

O ião fosfato do fosfoenolpiruvato na presença do iões magnésio e potássio é transferido para uma molécula de adenina-di-fosfato formando-se uma molécula de adenina-tri-fosfato e uma molécula de piruvato.

A redução do piruvato a lactato à custa dos electrões cedidos pelo gliceraldeído -3-fosfato ao NAD e transportados pelo NADH na presença da enzima deshidrogenase do lactato, (catalisador) é o ultimo passo do processo de glicolise.

Na fermentação alcoólica evita-se o último passo do processo de glicolise efectuando-se a descarboxilação do piruvato através duma reacção catalisada pela descarboxilase do piruvato na presença da tiamina pirofosfato (TPP), e forma-se uma molécula de acetaldeído e de dióxido de carbono.

Por ultimo o acetaldeído formado é reduzido a etanol pela acção da deshidrogenase álcool na presença de NADH e de gliceraldeído -3- fosfato que actua como fornecedor da capacidade redutora necessária à reacção.

A reacção de produção do etanol é sempre acompanhada da formação de pequenas quantidades de glicerol devido á redução da di-hidroxiacetona fosfato a glicerol-3-fosfato. A produção de glicerol deve ser sempre sujeita a monitorização para permitir optimizar algumas variáveis do processo e minimizar os seus efeitos na eficiência global do processo.

Do ponto de vista energético e considerando que se verifica uma variação da energia livre de Gibbs de – 40 Kcal (valor tabelado) para a transformação de uma molécula de glucose em etanol, pode afirmar-se, que o balanço energético é positivo em duas moléculas de ATP. O aproveitamento da energia térmica libertada (14,6 Kcal) e a sua utilização no processo constitui um dos aspectos tecnológicos mais importantes na implementação de um projecto com este fim.

Em condições aeróbias, a sequência de reacções é idêntica até obtenção do piruvato. Nestas condições, o piruvato na presença do NADH₂ e do oxigénio do ar origina uma sequência de reacções de oxidação - redução, através das quais se pode recuperar uma elevada quantidade de energia sob a forma de ATP (ciclo de Krebs).

A energia utilizada pelas células no processo de respiração resultante da transferência de electrões das moléculas orgânicas para o oxigénio molecular não pode ser utilizada nos processos anaeróbios.

O descrito permite-nos afirmar que para evitar a inibição do processo de fermentação em meios açucarados deve reduzir-se a presença de oxigénio ao mínimo possível.

2.4.2 Principais matérias-primas e resíduos utilizáveis em fermentação alcoólica

De acordo com as características físico-químicas, grau de complexidade e polimerização dos constituintes da biomassa florestal e agrícola, pode afirmar-se que as matérias-primas susceptíveis de sofrerem fermentação alcoólica se podem agrupar em três grandes grupos.

- produtos açucarados contendo sobretudo monossacaridos ou dissacaridos.
- produtos amiláceos contendo inicialmente amido.
- produtos celulósicos ou lenhocelulosicos contendo celulose e/ou lenhina.

Os melaços produzidos pela industria açucareira após separação do açúcar por cristalização ou obtidos a partir dos sumos concentrados extraídos de cana de açúcar ou da beterraba sacarina, devido ao seu elevado teor em açúcar (50 a 60%), constituem os resíduos mais importantes para a produção de etanol por fermentação. A própria cana, beterraba sacarina e sorgo doce enquanto matéria-prima em excesso ou quando produzidos especificamente para a produção de etanol são muito utilizados nos países com climas adequados a estas culturas tais como: o Brasil, a Colômbia, Cuba e muitos outros.

Diversos tipos de frutas, tais como as maçãs, pêras, pêssegos, laranjas, ameixas, cerejas, figos e muitos outros, quando não utilizados na alimentação humana ou dos animais, podem ser utilizados como matérias-primas a transformar por fermentação alcoólica. As uvas e os resíduos de produção de vinhos constituem igualmente, uma matéria-prima muito utilizada neste processo. A título de exemplo, podemos referir que em França se utilizam as uvas não utilizadas na produção de vinho para a produção de etanol pela via fermentativa.

Os substratos obtidos a partir das matérias-primas e resíduos descritos, possuem ainda vantagem processual em relação aos obtidos a partir de outros materiais pelo facto de já conterem as quantidades suficientes dos elementos e micro-elementos necessários ao metabolismo das leveduras.

Outra classe de materiais e resíduos igualmente importante é o grupo dos produtos amiláceos que se apresentam geralmente sob a forma de raízes, tubérculos ou grão. Os mais importantes são a mandioca e a batata e os cereais como o milho, cevada, trigo, aveia, o sorgo e o arroz.

Do mesmo modo que as frutas, os cereais as batatas e a própria mandioca não constituem resíduos. Os cereais constituem uma matéria-prima muito particular, cuja transformação para utilização em processos de fermentação apenas é possível nas situações de produção de excedentes para o consumo humano ou quando a sua cultura é efectuada especificamente para esse fim. Como exemplo podemos referir que em Espanha são efectuadas culturas de trigo, cujos grãos se destinam especificamente à produção de álcool etílico pela via fermentativa.

A mandioca com teores médios de amido de 25% e com 5% de outros açúcares constitui um caso muito particular das espécies com raízes tuberosas que apresenta altas produtividades e muito utilizada nos países com clima tropical. Quando seca e cortada em pedaços, a mandioca permite obter substratos com cerca de 75% de amido e 7% de água. A utilização da mandioca seca (parcialmente desidratada), permite que esta seja conservada durante vários meses sem alteração, permitindo escalonar no tempo as operações de fermentação.

Alguns resíduos agrícolas, bem como os excedentes de batata cujo conteúdo em amido se situa entre 10 a 25% são igualmente muito utilizados na Europa e países de Leste, para a produção de etanol.

O sorgo e o arroz, nos países que disponham de condições climáticas adequadas à sua produção, ou terrenos disponíveis e adequados à sua cultura, (o arroz é muito utilizado na China) são matérias-primas cujos substratos possuem uma larga aplicação na produção de etanol por fermentação.

Actualmente (2007), a França e os Estados Unidos possuem planos estratégicos para reforçar as produções de milho e trigo destinados em exclusivo à produção de álcool etílico (Bioetanol) por fermentação. Em Portugal as associações de produtores de milho, sorgo e outros cereais já se mostraram disponíveis e interessados em participar como accionistas, em todas as iniciativas que tenham como objectivo a produção de bioetanol.

Paralelamente à iniciativa dos produtores de cereais, encontram-se em fase de projecto várias iniciativas para a implementação de unidades de produção de bioetanol em Portugal e os responsáveis governamentais encontram-se a estudar os incentivos financeiros a conceder a estas novas unidades produtivas.

Os substratos produzidos a partir de matérias-primas “amiláceas” possuem todavia algumas desvantagens em relação aos substratos obtidos a partir de produtos açucarados, pelo facto do amido não ser directamente catabolizável pelas leveduras e exigir realização prévia de uma hidrólise por via química ou enzimática (a mais utilizada).

Os materiais celulósicos e lenhocelulosicos representam igualmente uma das matérias-primas com elevadas potencialidades para serem utilizadas na preparação de substratos a utilizar na produção industrial de etanol.

Os materiais lenhocelulosicos são constituídos essencialmente por celulose, hemiceluloses e lenhina. Estes compostos presentes nos resíduos florestais e agrícolas e em alguns produtos agro- alimentares e constituem igualmente cerca de 50% dos constituintes dos resíduos sólidos urbanos (papel e madeiras) produzidos em Portugal.

De todas as matérias-primas anteriormente descritas, os materiais lenhocelulósicos são os que apresentam os glucidos presentes na sua composição na forma mais complexa e polimerizada. De modo idêntico ao descrito para as matérias-primas “amiláceas”, a preparação de substratos para fermentação, obriga à aplicação de processos prévios de hidrólise por via química ou enzimática. Este assunto será posteriormente discutido e aprofundado no âmbito deste trabalho.

2.4.2.1 Processos mais utilizados na fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica pode ser realizada através de processos descontínuos (“batch”), semi-contínuos ou contínuos.

Nos processos em descontinuo utilizam-se fermentadores de volumes previamente definidos equipados com sistemas de controlo de temperatura por injeção de água, vapor ou energia eléctrica, equipamento de agitação e medida e controlo do pH.

A adição de substrato e inóculo ao reactor é efectuada no início do processo e a temperatura é mantida entre 30 a 40° C para evitar a caramelização do mosto. A quantidade de inóculo utilizado deve ser suficiente para garantir que exista uma quantidade de células suficiente e que o tempo de latência seja mínimo. A velocidade de agitação deve ser reduzida e o pH da mistura deverá situar-se entre 4,5 a 5,5 para evitar contaminações do meio.

Nos processos semi-contínuos utilizam-se habitualmente, dois ou três fermentadores com volumes diferentes, cuja carga é efectuada entre cada ciclo de produção e cujo controlo de temperatura é assegurado por serpentinas de água, ar ou vapor. Entre cargas efectua-se a limpeza dos reactores mantendo-se um pH ácido, para evitar possíveis contaminações microbianas.

Neste processo utiliza-se um inóculo inicial elevado (1,0 a 1,5% em peso de leveduras) e para aumentar a eficiência da bioconversão reciclam-se as células de leveduras após recuperação por centrifugação e lavagem a um pH ácido.

O crescimento celular é habitualmente elevado e a fracção de leveduras que não é utilizada na fermentação pode ser destinada a alimentação animal ou outros fins. Para restringir o crescimento celular pode reduzir-se o fornecimento de nutrientes, adicionar alguns inibidores ou efectuar um desarejamento com um gás inerte diferente do Azoto

Por este processo obtêm-se eficiências operacionais superiores às obtidas nos processos descontínuos mas os custos de operação são elevados.

Os processos em contínuo são os mais utilizados à escala industrial. Este processo consiste na adição contínua do substrato, inóculo e nutrientes (quando necessários) ao reactor. Para aumentar a eficiência da fermentação, utilizam-se fermentadores dispostos em cascata, de modo a incrementar o tempo de contacto células-substrato ou, em alternativa, pode aumentar-se a concentração das células, efectuando-se a recirculação das leveduras efluentes á cabeça do reactor. Este processo embora seja o que apresenta maiores vantagens processuais, é o que apresenta maiores custos em investimentos com a aquisição de equipamentos, maiores custos energéticos e de manutenção e custos de exploração igualmente elevados.

A implementação de um processo de fermentação em contínuo exige a garantia da disponibilidade de matéria-prima em quantidade e qualidade adequadas á produção das quantidades de produto final desejadas de modo a permitir a amortização dos custos de investimentos e exploração num período de tempo aceitável (10 a 15 anos).

O consumo de vapor associado à necessidade de garantir uma esterilização eficiente, representa uma parcela significativa dos custos de exploração. Como alternativa o processo pode ser realizado em vácuo (50 mmHg) e utilizarem-se leveduras termófilas para permitir operar a temperaturas mais elevadas sem degradação térmica do substrato.

O processo em descontínuo devido às baixas eficiências obtidas é pouco utilizado industrialmente, todavia é o que melhor se adapta às situações em que não existem garantias da disponibilidade matéria-prima e o que mais facilmente permite otimizar as diferentes variáveis processuais.

Para ilustrar o que se passa no decorrer de um processo em descontínuo, recorreremos a um exemplo retirado dos textos de apoio do curso IMES – Master on Bionergy and Environment do GDEH-FCT-UNL elaborado pelo engenheiro “João Barbosa Morais”. Neste exemplo, é utilizado um fermentador com forma cilíndrica, equipado com agitador e sistema de controlo de temperatura e pH.

No exemplo referido o reactor foi limpo e esterilizado e alimentado com o substrato em conjunto com uma quantidade pré-definida de leveduras cujo crescimento foi monitorizado durante um período de tempo compreendido entre 4 a 6 horas. O pH foi ajustado a 5.5 e a temperatura do mosto controlada entre valores no intervalo de 28°C a 30 °C.

As concentrações de açúcar, álcool e leveduras, (expressas em gramas por litro) foram monitorizadas ao longo do tempo e os resultados obtidos foram utilizados na representação gráfica que apresentamos na Figura 2.12.

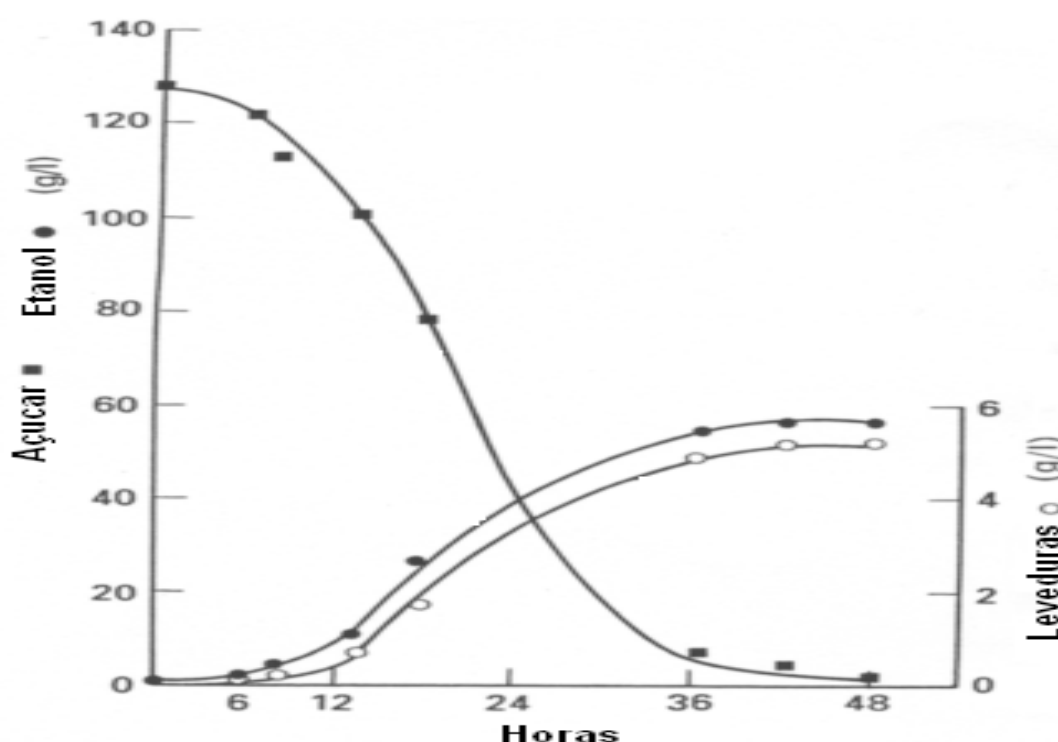


Figura 2.12- Produção de Etanol por leveduras num processo descontínuo

Fonte: Textos de apoio distribuídos no curso IMES – Master on Bionergy and Environment do GDEH-FCT-UN

A análise à figura 2.12 permite evidenciar claramente o modo como o consumo do substrato pelas leveduras está relacionado com o seu crescimento e com a produção de álcool etílico. Quando as concentrações em substrato não são suficientes para manter o crescimento das leveduras, a fermentação deixa de ocorrer, e as concentrações em álcool e em leveduras tendem a manter-se constantes ou a decrescer como resultado da ocorrência de eventuais reacções secundárias.

Como actualmente é aceite, por todos os investigadores desta área do conhecimento, a dinâmica dos processos de fermentação é consequência da hidrodinâmica do tipo de reactor, do modo como é efectuada a alimentação dos substratos e nutrientes e da cinética de crescimento dos microrganismos.

A cinética de crescimento dos microrganismos desenvolve-se de acordo com o modo como as reacções ocorrem no reactor. A literatura referente a processos biotecnológicos indica como reacções principais as seguintes:

- Reacções reguladas pelo crescimento microbiano (reacções microbiológicas)
- Reacções catalisadas por enzimas (reacções bioquímicas).

O processo de fermentação pode ser classificado como um processo biotecnológico com crescimento microbiano, no qual o consumo do substrato e a formação de produtos, está directamente associada com as fases de crescimento dos microrganismos utilizados.

Na Figura 2.13, representamos a variação do logaritmo do número de células vivas ao longo do tempo (a massa dessas células é designada por biomassa), durante o crescimento de um microrganismo previamente seleccionado e utilizado num processo de fermentação descontínuo.

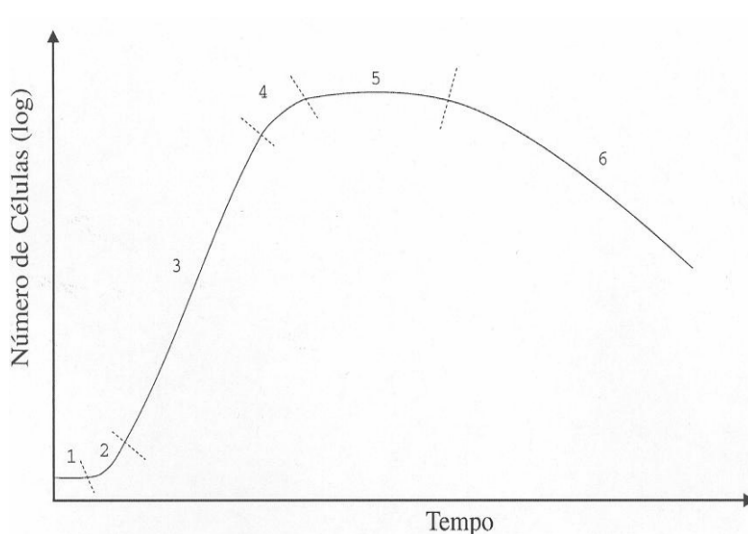


Figura 2.13– Variação do logaritmo do número de células ao longo do tempo num meio descontínuo

Imediatamente após a inoculação do substrato não se observa qualquer crescimento do número de células, o que está na origem da designação desta fase por fase de latência (1). Esta fase corresponde à adaptação dos microrganismos ao substrato.

Em seguida observa-se uma aceleração no crescimento das células (fase 2) e um crescimento em exponencial do número de células (fase 3), a que corresponde um aumento de produção de biomassa. Após esta fase segue-se uma desaceleração no crescimento (fase 4) e uma fase estacionária (fase 5), em que se atinge o tamanho máximo da população e consequentemente a maior produção de biomassa. Após esta fase ocorre habitualmente uma fase de declínio no número de células que corresponde a uma fase de degradação da biomassa ou morte celular (fase 6).

O descrito permite-nos afirmar que em qualquer processo de fermentação a monitorização ao longo do tempo do crescimento da biomassa é condição suficiente para determinar o momento em que o processo termina e minimizar a ocorrência de reacções secundárias.

2.5 Produção de álcool etílico a partir de resíduos agrícolas e florestais

2.5.1 Aspectos históricos relevantes

A produção de álcool etílico a partir de matérias-primas celulósicas tem sido objectivo de estudo ao longo de muitos anos com a finalidade de desenvolver e melhorar a eficiência dos processos de produção e tratamento dos produtos obtidos. Os Estados Unidos, a Suécia, a França e a Índia entre outros, podem considerar-se países pioneiros nessas investigações.

A produção de etanol a partir de materiais lenhocelulósicos utilizando diversos processos tecnológicos, continua nos dias de hoje em fase de estudo e desenvolvimento á escala laboratorial e piloto no sentido de se encontrarem processos competitivos economicamente à escala industrial. Paralelamente têm sido realizados estudos com a complexa estrutura da lenhina no sentido de aumentar o número de aplicações dos produtos resultantes deste resíduo (subproduto) e, deste modo, valorizar o processo global.

Historicamente, os primeiros trabalhos que se referem a unidades industriais foram efectuados por Demuth em 1913 e Foth em 1929. Nos Estados Unidos o processo de sacarificação da madeira aparece descrito pela primeira vez por Sherrard E. Kressman em 1945, e num simpósio sobre engenharia química em 1946 surgem várias publicações sobre este assunto. Após a 2ª Guerra mundial, Saeman, Locke e Dickerman apresentaram um trabalho onde descrevem a produção de açúcar a partir da madeira e a sua conversão por leveduras em álcool e em 1949, Harris, publica um livro sobre o assunto com o título “Advances Carbohydrate Chemistry”. Em 1952, Gilbert e seus colaboradores na Tennessee Valey Authority publicaram alguns detalhes do seu estudo de hidrólise de madeiras em unidade piloto utilizando um processo de percolação. No mesmo ano as Nações Unidas organizam um seminário na Índia sobre “o uso do álcool como combustível e a produção de açúcar a partir da madeira”.

Em 1953 a sacarificação da madeira foi o objectivo da 6ª reunião da FAO sobre o título “Technical Panel on Wood Saccharification ” e em 1954, Wenzel, publica uma obra onde efectua uma revisão da química e tecnologia sobre a hidrólise da madeira.

Após o ano de 1954, inúmeros estudos e publicações têm sido realizados, sendo os mais recentes especialmente dedicados á optimização de diferentes processos de hidrólise enzimática e às diferentes tecnologias aplicadas na recuperação do ácido utilizado nos processos de hidrólise química.

2.5.1.1 Processos de pré-tratamento de resíduos florestais e agrícolas

Numa primeira análise a conversão de materiais celulósicos por cisão das ligações glicosídicas das celulosas e hemicelulosas em açúcares fermentescíveis surge-nos como uma tarefa relativamente fácil. De facto as ligações glicosídicas nas hemicelulosas e nas zonas amorfas da estrutura da celulose apresentam fraca resistência às soluções ácidas e alcalinas e o consumo energético para efectuar a sua cisão é relativamente baixo quando comparado com a energia necessária para a extrair os glucidos presentes na estrutura cristalina da celulose, devido ao reduzido acesso dos ácidos, bases ou microrganismos às ligações glicosídicas nestas estruturas.

Para aumentar a reactividade dos materiais lenhocelulósicos e mais facilmente destruir a sua complexa estrutura, processos tecnológicos recentes, aplicam um pré-tratamento ao material que consiste na redução da dimensão das partículas de modo a aumentar a área de contacto do agente de hidrólise com o material, diminuir a cristalinidade das células e remover parcialmente a lenhina, as hemicelulosas e a celulose amorfa. A celulose remanescente geralmente na forma cristalina é em seguida hidrolisada por via química e/ou enzimática com eficiências muito superiores às obtidas nos processos tradicionais.

Os processos de pré-tratamento podem classificar-se como físicos, químicos, físico-químicos e biológicos.

Os processos físicos para tratar materiais lenhocelulósicos podem dividir-se em processos térmicos, radioactivos e mecânicos.

Os processos térmicos, como por exemplo a pirólise, causam uma decomposição intensa do material inviabilizando a sua utilização à posterior em processos de hidrólise.

Nos tratamentos radioactivos um rigoroso controlo da radiação aplicada constitui uma medida imprescindível para garantir a despolimerização e decomposição da celulose sem destruir os glúcidos presentes.

No âmbito dos processos físicos, pode afirmar-se que os processos mecânicos são os mais importantes e mais eficientes no pré-tratamento de materiais lenho celulósicos, ao proporcionarem a obtenção de um aumento da área específica do material (área/unidade de volume) e consequentemente a redução da sua densidade aparente e cristalinidade.

Os equipamentos mais utilizados nos processos mecânicos são designados por moinhos e baseiam-se nos efeitos de forças de compressão e de corte exercidas sobre o material. De acordo com o modo de funcionamento, os moinhos, são classificados como de compressão e rolos, de bolas, discos e martelos. Entre os moinhos descritos os mais eficientes são os de compressão e rolos, devido ao seu reduzido consumo energético e à possibilidade de optimização da pressão a aplicar aos rolos em função da humidade do material.

No que se refere aos pré-tratamentos químicos e físico-químicos, pode afirmar-se que, os primeiros consistem na acção directa de ácidos, bases ou solventes, sobre o material lenhocelulósico independentemente deste ter sido ou não submetido a qualquer processo de pré -tratamento mecânico.

Quando o material é previamente submetido a um tratamento com vapor, oxidação por via húmida, explosão por congelamento ou a qualquer outro aplicado antes do material ser sujeito a uma acção por via química, o processo designa-se por físico-químico.

Os processos químicos dividem-se em duas categorias de acordo com os efeitos que produzem nos materiais a tratar. Num primeiro grupo incluem-se os processos em que o objectivo é a remoção da lenhina e hemiceluloses sem afectar significativamente a estrutura da celulose. No segundo grupo incluem-se os processos em que provoca a degradação da celulose em primeiro lugar e por último as hemiceluloses e lenhina

Para remoção da lenhina e hemiceluloses podem utilizar-se soluções ácidas ou alcalinas, diluídas ou concentradas, e reagentes químicos como ozono, dioxano e outros solventes orgânicos a altas temperaturas e pressões.

O ozono ataca preferencialmente as hemiceluloses e a lenhina, degradando os anéis aromáticos da lenhina com formação de subprodutos utilizados como matérias – primas ou aditivos em diversos processos industriais. Os álcoois, glicerol, dioxano, glicóis, fenóis e outros solventes com características físico-químicas idênticas, na presença de água e de ácidos de Lewis como AlCl_3 e FeCl_3 (catalisadores), originam igualmente em primeiro lugar a cisão das ligações lenhina-lenhina e lenhina-glucidos dissolvendo a lenhina e formando ácidos orgânicos que são responsáveis pela dissolução das hemiceluloses.

Na redução da cristalinidade da celulose e dissolução desta em conjunto com as hemiceluloses, utilizam-se diversos solventes, classificados em diferentes grupos de acordo com o modo como actuam e características finais dos substratos que produzem. No primeiro grupo incluem-se os ácidos minerais fortes como o ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico e o ácido fluorídrico. Neste grupo incluem-se ainda as soluções diluídas destes ácidos que embora não actuem directamente sobre a celulose na forma cristalina, permitem a dissolução das hemiceluloses e celulose amorfa, disponibilizando assim a celulose cristalina para um ataque mais rápido e eficiente com ácidos concentrados. No segundo grupo podemos incluir os solventes á base de amónio tais como aminas, amónia, hidrazina e soluções básicas de amónio quaternário. Por fim num terceiro e quarto grupos podemos referir respectivamente os solventes apróticos e complexos metálicos. Estes têm demonstrado ser os mais eficientes e os que menores efeitos corrosivos provocam.

A utilização de soluções alcalinas de hidróxido de sódio ou potássio originam a dissolução da hemiceluloses e de parte da lenhina, diminuindo deste modo o grau de polimerização da celulose. A utilização de bases fortes necessita de um controlo rigoroso da concentração da solução utilizada, da temperatura e tempo de residência, para evitar a degradação da celulose em simultâneo com a lenhina.

A explosão por congelação e a oxidação do material na presença de água são processos físico-químicos que também permitem efectuar a extracção da celulose, hemiceluloses e lenhina dos materiais lenhocelulósicos. Os primeiros consistem no tratamento do material com amoníaco ou azoto líquido sobre pressão seguida de uma descompressão rápida para evaporação do amoníaco ou azoto originando deste modo a ruptura cristalina da celulose e a redução da lenhina.

Os segundos, designados por oxidação húmida, consistem no aquecimento do material na presença de água ou oxigénio a altas pressões. Nestes processos os ácidos formados pela desesterificação e oxidação dos grupos acetato hidrolisam parcialmente as hemiceluloses, celulose e lenhina, formando uma pasta altamente susceptível a processos de hidrólise ácida ou enzimática.

Os pré-tratamentos biológicos consistem na utilização de microrganismos como as bactérias e fungos, que degradam a madeira e atacam a lenhina.

A utilização de pré-tratamentos biológicos exigem uma selecção adequada dos microrganismos a utilizar de modo a evitar a degradação das hemiceluloses e celulose e privilegiar a degradação da lenhina. Após o pré-tratamento, selecciona-se o processo mais eficiente que permita efectuar a hidrólise ácida ou enzimática da celulose e hemiceluloses com a maior eficiência.

2.5.1.2 Processos de hidrólise ácida e enzimática mais utilizados na preparação de substratos ricos em açúcares fermentescíveis

As unidades industriais implementadas nos Estados Unidos da América e na Europa iniciaram a sua actividade utilizando processos de hidrólise ácida aplicada aos materiais lenhocelulósicos. Com o avanço tecnológico ocorrido nos últimos anos, no âmbito da Bioquímica e da Biotecnologia, foi possível a substituição de alguns desses processos por processos enzimáticos, embora ainda não esteja demonstrado que as vantagens económicas daí resultantes justifiquem o abandono dos processos de hidrólise em meio ácido.

Em seguida descrevem-se de modo sucinto alguns dos aspectos mais importantes associados aos processos de hidrólise em meio ácido e enzimáticos aplicáveis a materiais lenhocelulósicos e amiláceos. No final efectua-se uma breve descrição dos processos de sacarificação e fermentação simultânea ou acoplados (SFS).

2.5.1.2.1 A hidrólise ácida

Na maioria dos processos de hidrólise ácida de materiais lenhocelulósicos aplica-se um pré-tratamento ao material a hidrolisar que inclui uma etapa de pré-hidrólise. Nesta etapa são hidrolisadas as hemiceluloses e a celulose em estado amorfa (que representa 10 % a 30% da celulose total), em condições operacionais previamente definidas de modo a obter os maiores rendimentos em xilose e glucose, e a minimizar a decomposição da xilose em furfural.

A designação “hidrólise ácida” aplica-se nos casos em que os glucidos presentes na estrutura dos materiais celulósicos ou amiláceos são extraídos pela acção de soluções ácidas diluídas a temperaturas elevadas ou quando se utilizam temperaturas moderadas e soluções ácidas concentradas.

Os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico, clorídrico, fluorídrico e soluções ácidas com características sulfurosas ou misturas de ácidos inorgânicos com orgânicos como o ácido fórmico. Solventes com características físico-químicas idênticas ao metanol e acetona podem também ser utilizados.

Em geral os processos de hidrólise na presença de soluções ácidas são efectuados em dois ou mais estágios distintos. No primeiro utilizam-se geralmente temperaturas, tanto mais baixas quanto maior a concentração da solução ácida utilizada. Nesta fase ocorre a hidrólise das hemiceluloses e da celulose amorfa. A presença de extractivos, cinzas e unidades moleculares de não açúcares, presentes nas hemiceluloses, afectam o rendimento global do processo. Os estágios seguintes destinam-se a hidrolisar as celulosas e, em geral, utilizam-se temperaturas altas e ácidos diluídos ou ácidos concentrados e temperaturas baixas, devido à necessidade de fornecer ao reactor a energia necessária para provocar a ruptura da estrutura organizada dos cristais de celulose.

O rendimento global do processo depende sobretudo da composição da matéria-prima utilizada, das condições de hidrólise e da natureza dos solventes utilizados. A utilização de etanol, álcool isopropílico, etil cetonas ou etileno glicol, aceleram o processo, de hidrólise. Todavia, devido ao aumento da reactividade do ião hidrónio (H_3O^+) surgem diversos compostos não açucarados que reduzem significativamente a eficiência.

Em média as eficiências obtidas nos processos de hidrólise ácida são independentes das condições operacionais utilizadas e situam-se próximo de 50%.

Em geral, pode afirmar-se que a velocidade de hidrólise aumenta com a concentração das soluções ácidas utilizadas e em sistemas homogêneos a cisão das ligações β -1,4 dos polissacarídeos, aumenta na ordem seguinte: celulose < manose < xilose < galactose.

A ordem descrita para a cisão das ligações β -1,4 dos polissacarídeos, quando associada ao conhecimento da estrutura e composição dos substratos dos materiais lenhocelulósicos, permite interpretar o aparecimento de diversos compostos no meio hidrolítico, como, por exemplo, ácido acético e ácido urónico, que resultam da hidrólise de alguns grupos acetilo presentes nas xilanas e nas galactoglucomanas. Os primeiros encontram-se habitualmente em maiores quantidades nas madeiras das folhosas e os segundos nas madeiras das resinosas.

A presença de furfural e 5 - (hidroximetil) -2 furaldeído (HMF), nos hidrolisados de materiais lenhocelulósicos resultam respectivamente, da decomposição das pentoses, e das hexoses presentes na estrutura química destes materiais. As concentrações em que se encontram nos substratos dependem sobretudo da composição das matérias-primas e condições de hidrólises, em particular do pH.

O ácido levulínico, o ácido fórmico e outros, são igualmente compostos secundários que se identificam no meio hidrolítico, em especial devido à fácil polimerização do HMF em meio ácido.

A lenhina (quando não separada numa das fases do processo) é igualmente hidrolisável em meio ácido como resultado da protonação do oxigénio fenólico dos éteres presentes na sua estrutura. Nestas condições um íão da estrutura carbonada desencadeia diferentes tipos de reacções e formação de inúmeros compostos que actuam como inibidores dos processos de fermentação dos açúcares.

Outros factores decisivos no sucesso ou insucesso de um processo de hidrólise em meio ácido, são os tempos de retenção da fase líquida, o tempo de residência da fase sólida no interior dos reactores, o tipo de reactor utilizado e a sua disposição processual (em série ou outra), a concentração de açúcares na solução ácida obtidos na primeira fase processual e a eficiência da sua separação do bolo formado e a concentração em sólidos.

A hidrólise de materiais amiláceos pode também ser efectuada por via ácida. Este processo apresenta contudo inúmeros inconvenientes resultantes da corrosão rápida do material utilizado, dos custos elevados e da eficiência de conversão pouco satisfatória quando comparada com as eficiências obtidas por hidrólise enzimática (50 a 60%).

2.5.1.2.2 A hidrólise enzimática

Nos processos de hidrólise enzimática aplicados a materiais lenhocelulósicos recorre-se geralmente a um pré-tratamento químico ou físico - químico da biomassa lenhocelulósica. Os processos de pré-tratamento mais utilizados consistem no tratamento do material com amoníaco, acetona ou vapor a altas pressões.

O amoníaco a altas pressões provoca a ruptura do complexo celulose/hemiceluloses e a biomassa resultante é hidrolisada por enzimas que digerem as hemiceluloses e celulosas, obtendo-se uma mistura constituída por xilose, glucose e lenhina.

Quando se utiliza acetona, esta vai extrair em primeiro lugar a lenhina do material lenhocelulósico e após separação desta o conteúdo do reactor rico em celulose e hemiceluloses é submetido a um processo de hidrólise.

Nos casos em que é utilizado vapor a altas pressões ocorre em primeiro lugar a auto - hidrólise das hemiceluloses e xiloses e quando se efectua a descompressão do reactor provoca-se a degradação da lenhina formando-se uma pasta de elevada viscosidade, constituída essencialmente por celulose e outros polissacarídeos que após filtração para separação de sólidos, é igualmente submetida a um processo de hidrólise.

Para hidrolisar os produtos resultantes dos diferentes processos de pré-tratamento, podem ser seleccionadas um significativo número de enzimas de acordo com a composição da solução a hidrolisar, condições operacionais definidas e objectivos pretendidos.

A hidrólise enzimática aplica-se sobretudo a materiais amiláceos, e do mesmo modo que os materiais lenhocelulósicos, os materiais amiláceos são sujeitos a um pré-tratamento para libertação do amido presente na sua estrutura química.

A reacção de hidrólise do amido consiste na ruptura de uma ligação covalente entre dois átomos (oxigénio-carbono), por acção de uma hidrolase, e fixação de uma molécula de água sobre as ligações libertadas.

As enzimas que hidrolisam o amido podem ser classificadas em três grupos: Endoenzimas, Exoenzimas e Enzimas desramificantes.

Na figura 2.14, apresentamos esquematicamente uma via possível para a hidrólise enzimática do amido.

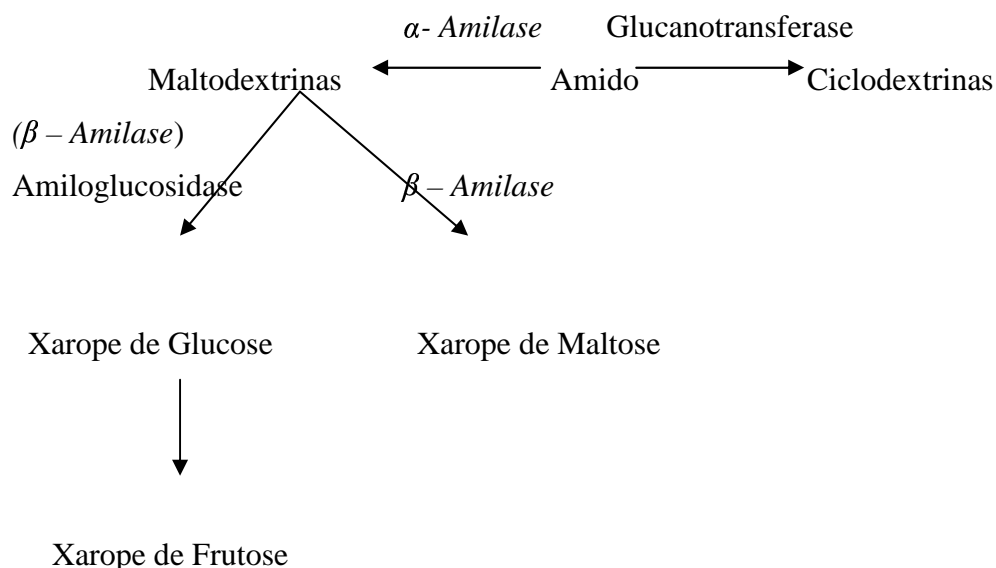


Fig. 2.14- Resumo esquemático simplificado da hidrólise enzimática do amido

A única amilase que funciona como uma endoenzima é a α -amilase. Trata-se de uma enzima de origem fúngica que está presente nos animais (saliva e pâncreas), plantas e em muitos outros microrganismos. Tradicionalmente, a α -amilase tem sido obtida a partir do *Aspergillus niger* ou do *Aspergillus oryzae*, contudo, enzimas produzidos a partir de diversos bacilos termofílicos, têm a vantagem de serem térmicamente mais estáveis.

O aparecimento da α -amilase, que suporta temperaturas entre 95 e 105°C, veio permitir que a cisão da molécula de amido pelo calor, fosse efectuada em simultâneo com a hidrólise enzimática, o que permitiu simplificar todo o processo.

As dextrinas produzidas por acção das α -amilases são seguidamente processadas por várias enzimas, incluindo a β -amilase, para a produção de xarope de maltose e de amiloglucosidade, para produção de xarope de glucose.

Como as β -amilases, são incapazes de quebrar as ligações α -D (1,6) da estrutura das dextrinas a sua hidrólise é efectuada pela *pululanase* que é geralmente obtida da *Klebsiella pneumoniae*.

2.5.1.2.3 Processos de sacarificação e fermentação simultânea (SFS)

Actualmente na Europa e nos Estados Unidos da América, quando a hidrólise das hemiceluloses e celulose são efectuadas por enzimas, é cada vez mais utilizada uma tecnologia que permita a hidrólise e fermentação simultânea dos substratos. Este processo é designado “processos de sacarificação e fermentação simultânea e acoplada”.

Nos processos de sacarificação e fermentação simultânea (SFS), após pré-tratamento do material lenhocelulósico com ácido diluído para hidrolisar as hemiceluloses, separa-se a fase constituída por água, ácido e xilose (fase líquida), da fase constituída por lenhina e celulose (fase sólida).

À fase sólida adicionam-se as enzimas específicas para a hidrólise da celulose e simultaneamente as leveduras “*Sacharomyces cerevisiae*”, para assegurar a fermentação dos açúcares, em particular da glucose. Paralelamente, num outro reactor, após tratamento e separação da água e recuperação do ácido presente na fase líquida, efectua-se a fermentação da xilose, com leveduras dedicadas á fermentação de pentoses.

A principal vantagem deste processo consiste na redução do efeito de inibição do açúcar sobre as enzimas (na fase de hidrólise das celulosas), uma vez que é transformado em etanol ao mesmo tempo que se forma. Durante o processo verifica-se um aumento da velocidade de hidrólise, devido ao decréscimo contínuo da concentração de glucose assimilada pelas leveduras. Como desvantagem pode referir-se a necessidade de se trabalhar a uma temperatura intermédia entre a temperatura óptima para a sacarificação e a temperatura de fermentação. Esta desvantagem tem sido ultrapassada através da utilização de duas colunas acopladas e com recirculação contínua da solução aquosa entre ambas. A recirculação entre elas permite manter uma à temperatura óptima de hidrólise (50°C) e a outra à temperatura mais adequada à maximização dos rendimentos em etanol (cerca de 30 °C).

2.5.2 Comparação dos processos de hidrólise ácida e enzimática

Com o objectivo de estabelecer a comparação entre os processos de hidrólise enzimática e ácida podemos afirmar o seguinte:

- Na hidrólise ácida de materiais lenhocelulósicos, a velocidade da reacção é muito superior à da hidrólise enzimática.
- A hidrólise enzimática de produtos lenhocelulósicos requer a aplicação de pré-tratamentos específicos à matéria-prima, de modo a aumentar a acessibilidade dos microrganismos á celulose.
- As quantidades de subprodutos presentes nos substratos obtidos por hidrólise enzimática são inferiores às obtidas nos processos de hidrólise ácida.
- Nos processos de hidrólise ácida a decomposição de alguns dos glucidos presentes na estrutura do material origina um significativo número de inibidores do processo de fermentação (furfural, ácidos orgânicos etc.), com a consequente redução da eficiência do processo.

- A hidrólise ácida requer a utilização de equipamentos com protecção específica anticorrosiva, enquanto que a hidrólise enzimática pode ser realizada à pressão atmosférica, a temperaturas baixas e em meios pouco ácidos.
- Nos processos de hidrólise enzimática de materiais lenhocelulósicos, os custos de produção da celulosa são elevados e determinantes para o custo global do processo. A viabilidade económica do processo requer a aplicação de procedimentos para reciclagem das enzimas.
- A viabilidade económica dos processos de hidrólise ácida está sempre associada à utilização de tecnologias eficientes para recuperação do ácido utilizado e à existência de mercado para comercializar os subprodutos resultantes do processo.
- Nos processos de hidrólise enzimática de produtos amiláceos os custos de produção das enzimas e material de hidrólise são inferiores aos custos associados ao material e ácidos para realização do processo por via química.
- As eficiências dos processos de hidrólise enzimática de materiais lenhocelulósicos e materiais amiláceos são em geral superiores às obtidas por via ácida.

2.5.3 Processos de produção de álcool etílico (etanol) por fermentação alcoólica

Julga-se que os Chineses foram o primeiros povos a produzir álcool etílico por fermentação a partir do arroz (800 A.C.). A fermentação, sendo um processo milenar, é ainda hoje o processo mais aplicado na produção de álcool etílico nas indústrias das bebidas espirituosas, e na indústria farmacêutica.

Na maioria dos processos de produção de etanol por fermentação alcoólica aplicam-se as metodologias descritas em 2.4.2.1, acompanhadas ou não de processos prévios de sacarificação.

Independentemente das matérias-primas utilizadas, nos processos de produção de álcool etílico devem considerar-se as fases seguintes (quando aplicáveis):

- Cultura das espécies a utilizar
- Colheita das espécies ou recolha de resíduos
- Transporte para a unidade de transformação
- Recepção e selecção da matéria-prima
- Preparação da matéria-prima
- Moagem e/ou extracção do mosto
- Pré-hidrólise e hidrólise
- Pré-fermentação e fermentação
- Centrifugação
- Destilação
- Desidratação

Na indústria as principais diferenças nos processos de produção situam-se na fase de preparação dos substratos (mostos), cujo procedimento a aplicar depende das características físico-químicas da matéria-prima utilizada. Os materiais que contêm na sua composição química açúcares na forma fermentescível (frutas, cana-de-açúcar etc.), basta triturar a matéria prima, recolher ou extrair o sumo, quantificar analiticamente a concentração de açúcares e proceder (quando necessário) à diluição adequada a minimizar os efeitos da concentração de etanol no final da fermentação. Nalguns casos é importante proceder à clarificação do mosto por filtração, centrifugação ou simples decantação, para eliminar sólidos em suspensão.

Na preparação de substratos para fermentação a partir de materiais amiláceos ou lenhocelulósicos aplica-se o descrito em 2.5.1.2 (hidrólise química ou enzimática).

Após preparação do substrato (independentemente do processo de preparação aplicado), segue-se a etapa de fermentação. Nesta fase é necessário garantir que o mosto contém todos os produtos necessários ao metabolismo das leveduras (Azoto, sais minerais, oligoelementos, vitaminas e outros produtos indispensáveis ao crescimento). Quando necessário deve adicionar-se, sulfato de amónio, sulfato de magnésio e fosfatos, para assegurar a presença dos nutrientes necessários ao crescimento das leveduras.

O pH, a temperatura e a agitação do meio são outras das variáveis, cujo ajuste ao tipo de leveduras utilizadas é imprescindível, para garantir o seu crescimento e a sua actividade fermentativa. Na maioria dos casos um valor de pH entre 4,5 e 5,5 e uma temperatura de cerca de 30°C são a garantia de uma actividade fermentativa máxima e desfavorecem o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis. A agitação deve ser suficiente para manter o meio homogéneo sem favorecer o processo de respiração.

Concluída a fermentação, segue-se habitualmente, uma etapa de centrifugação, para recuperar as leveduras arrastadas com os produtos obtidos. As leveduras recuperadas são enviadas para o fermentador, iniciando-se um novo processo de fermentação.

A mistura alcoólica, geralmente constituída por 70 a 80% de água, 6 a 12 % de álcool etílico e compostos de massa molecular mais elevada tais como: ésteres, ácidos orgânicos e aldeídos é purificada e separada nos seus componentes por destilação e /ou extracção.

Em geral, o fermentado é previamente aquecido num permutador em contra-corrente com o destilado e com o vapor que sai do topo da coluna de destilação onde é introduzido. Ao nível de cada prato da coluna, a concentração em álcool no vapor vai aumentando e desloca-se para o topo, onde é separado do vapor e recolhido. Os restantes componentes da mistura, praticamente isentos de álcool, deslocam-se para o fundo da coluna.

À saída das primeiras colunas de destilação, o etanol vem ainda acompanhado de uma quantidade significativa de outros álcoois de peso molecular superior, alguma água e outras impurezas. A separação do álcool etílico das impurezas, pode efectuar-se através de uma nova destilação fraccionada. Em qualquer dos processos de destilação é fundamental definir previamente uma taxa de refluxo á coluna, que permita a obtenção do etanol com a menor quantidade possível de impurezas.

Quando se pretende produzir etanol, com pureza igual ou superior a 99.5%, é indispensável que se utilize um processo de destilação fraccionada ou de múltiplas colunas e um processo de rectificação em coluna de destilação utilizando benzeno e/ou substâncias higroscópicas como filtros moleculares.

Após a destilação e rectificação do produto final o etanol é recolhido num reservatório e bombeado para os tanques de armazenagem de álcool hidratado (95% de pureza), ou álcool puro (99,5% de pureza).

Os produtos de fundo das colunas (fibras e sólidos), podem ser utilizados como suplementos proteicos, para melhoramento das características de alguns terrenos agrícolas ou em conjunto com a lenhina resultante dos processos de hidrólise, podem ser utilizados como combustíveis na produção de vapor e energia a utilizar no processo.

2.6 Características físico-químicas do álcool etílico

Entre as principais características físico-químicas do álcool etílico destacamos as seguintes:

- Massa molecular: 46 u.m.a.
- Ponto de inflamação: -17 ° C
- Temperatura de auto ignição: -425° C
- Limites de explosividade: entre 3,5 a 15% (v/v)
- Calor específico: 0.6 cal/g ° C
- Ponto de fusão: -114,1°C
- Ponto de ebulição: 78.5°C
- Massa volúmica a 20 °C: 789 kg/m³
- pH: 7,0
- Constante de acidez (pKa): 15.9
- Research octane number”- Ron: 106-109
- Motor octane number” -Mon- 89-98
- Poder calorífico superior: 29700 KJ/kg
- Poder calorífico inferior: 27590 KJ/kg.

2.6.1 Os álcoois e a sua importância como matéria-prima na indústria química

Os álcoois são compostos orgânicos com pelo menos um grupo funcional hidroxilo (OH) ligado a um dos átomos de carbono da sua estrutura. Estes compostos ocupam uma posição central na química orgânica e podem ser sintetizados ou produzidos a partir de múltiplos compostos químicos ou matérias-primas, e utilizados na preparação de muitos outros compostos, entre os quais destacamos: compostos olefínicos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos etc.

Na Figura 2.15 apresentamos alguns compostos orgânicos que podem ser utilizados na síntese de álcoois e obtidos a partir deste.

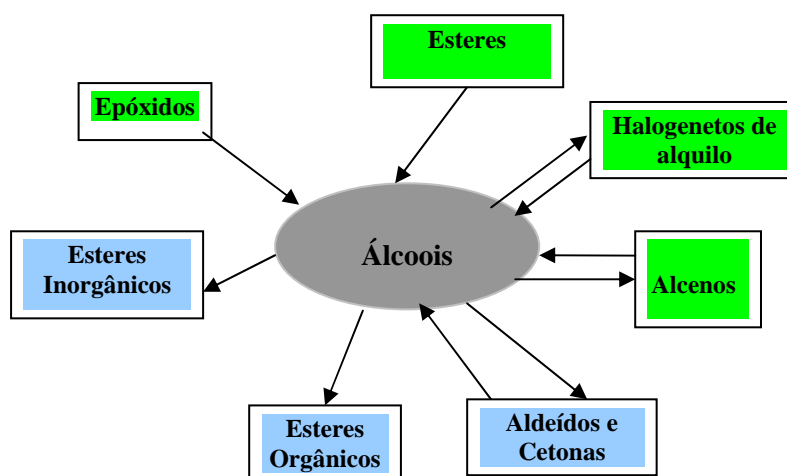


Figura 2.15- Relação entre álcoois e outros compostos orgânicos

Na família dos álcoois, a posição do grupo ou grupos funcionais hidroxilo (OH) na cadeia carbonada, é determinante na sua classificação como álcoois primários, secundários ou terciários, e as suas propriedades físico-químicas e reacções químicas em que participa, são igualmente determinadas em grande parte pela posição dos grupos hidroxilo na estrutura molecular do álcool.

Enquanto o grupo hidroxilo e a sua posição na estrutura molecular do álcool, explicam a sua maior ou menor solubilidade em água, devido à formação de ligações pontes de hidrogénio, outras propriedades, como o ponto de ebulição, ponto de fusão e massa volúmica dependem não apenas da posição e número de grupos hidroxilo na molécula como do número e disposição dos átomos de carbono na estrutura molecular. Em geral o valor das características físico-químicas descritas aumenta com a dimensão da cadeia molecular.

Enquanto os álcoois metílico e etílico respectivamente, possuem um e dois átomos de carbono na sua estrutura e um grupo hidroxilo (OH) e são completamente solúveis em água. Outros álcoois, com o mesmo número de grupos hidroxilo, mas com uma cadeia carbonada superior, são apenas parcialmente miscíveis.

Quando aumenta o número de grupos hidroxilo na estrutura molecular e, conseqüentemente, a sua disponibilidade para formar ligações por pontes de hidrogénio, verifica-se que, independentemente do número de átomos de carbono da estrutura molecular, a sua miscibilidade em água também aumenta.

Em resumo pode afirmar-se que os álcoois são compostos muito versáteis, podendo ser transformados em quase todas as classes de compostos alifáticos, o que lhes atribui uma importância comercial muito elevada, em especial como solventes, intermediários químicos ou em ambas as aplicações.

De todos os álcoois, os mais importantes são o álcool metílico e o etílico, este muito utilizado como solvente industrial e farmacêutico, como meio reaccional em síntese química, e como ingrediente activo em muitas bebidas alcoólicas.

Quando utilizados como combustíveis, os álcoois metílico (CH_3OH) e etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), têm tido um desempenho de elevada importância na economia da maioria dos países, em especial em períodos de recessão económica provocada pelo aumento do preço do petróleo.

O álcool metílico começou por ser produzido pelo aquecimento da madeira a altas temperaturas na ausência de oxigénio atmosférico. Actualmente na indústria química utiliza-se, entre outros, o processo de hidrogenação catalítica do monóxido de carbono a pressões da ordem das 200 a 300 atmosferas e temperaturas de 400 °C.

A partir da biomassa o etanol é produzido principalmente a partir de matérias-primas açucaradas, amiláceas e resíduos celulósicos. O álcool etílico, cuja produção temos vindo a associar á biomassa através de processos de fermentação, pode também ser produzido por hidratação, directa e indirecta do etileno produzido a partir de matérias-primas tais como o petróleo, carvão ou gás natural.

O único processo em vias de ser abandonado é o processo de hidratação indirecta do etileno, por originar éter dietílico como subproduto e inúmeros problemas de corrosão nos equipamentos devido à utilização do ácido sulfúrico.

O álcool etílico hidratado é o mais utilizado actualmente como combustível nos veículos automóveis e em muitas outras aplicações, tais como, o fabrico de bebidas alcoólicas e produção de etil-t-butil éter (ETBE). Quando anidro o etanol é utilizado especialmente, como aditivo de gasolinas em proporções entre 5% a 10% (v/v) ou como substituto dos compostos oxigenados, metil-t-butil-éter (MTBE) e 2,2,4 tri-metil pentano (Isooctano).

A adição de apenas 5 a 10% de etanol às gasolinas resulta de limitações mecânicas associadas aos motores de combustão interna da maioria dos veículos automóveis em circulação nos países Europeus. Actualmente alguns fabricantes de automóveis já comercializam veículos com características idênticas aos veículos comercializados nos Estados Unidos da América e Brasil que permitem a utilização de misturas até 20% de etanol anidro ou hidratado em gasolinas.

2.7 O álcool etílico como combustível e a sua adição a gasolinas para consumo nos meios de transporte.

O álcool como combustível e aditivo de combustíveis de origem fóssil, representa o objectivo central deste trabalho.

Do ponto de vista histórico pode afirmar-se que a sua utilização como combustível remonta aos primeiros dias da indústria automóvel. Em 1880, a Ford construiu um dos seus primeiros veículos a álcool., o “quadricycle”, tendo-se seguido outros modelos que permitiam um ajustamento no carburador, de modo a permitir o seu funcionamento a etanol.

Muitas das soluções encontradas para utilização do etanol como combustível foram abandonadas ainda antes da Primeira Guerra Mundial, devido ao aumento das taxas sobre o álcool e à disponibilidade de gasolina a preços reduzidos.

Durante a primeira e segunda guerra mundial a escassez do petróleo na Europa e nos Estados Unidos originou de novo a utilização do etanol, desta vez, como suplemento dos combustíveis petrolíferos. Em 1945, o preço do petróleo voltou a cair e a produção de etanol foi de novo abandonada.

O embargo da OPEP em 1973 teve consequências desastrosas na economia mundial e em especial nos países da OCDE, onde o petróleo representava cerca de 12% das suas importações totais. Como consequência da situação criada, ficaram evidenciadas as necessidades de se encontrarem fontes energéticas alternativas, e de se desenvolverem novas tecnologias, de modo a responderem às necessidades globais de energia cada vez mais elevadas.

Como resposta à situação descrita, o Brasil lançou um dos maiores programas mundiais de incentivo à produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (Proálcool) e os Estados Unidos estabeleceram um conjunto vasto de programas cujo principal objectivo era a produção de álcool a partir de plantas açucaradas e de milho. Desde essa data (1973), os Estados Unidos e outros Países, tais como a Suécia, o Canadá, a França e Espanha, têm promovido a produção e o consumo de álcool como combustível.

Em Portugal, a utilização de biocombustíveis, permaneceu limitada até ao presente (2007), por uma série de barreiras resultantes da escassez de terras disponíveis para a produção de culturas exclusivas para fins energéticos.

Actualmente a utilização de biocombustíveis líquidos em Portugal limita-se à mistura de 2,0% de biodiesel nos gasóleos que são consumidos no sector de transportes.

Embora as flutuações do preço do petróleo continuem a ser decisivas nas oscilações quanto à produção e utilização de biocombustíveis líquidos, estamos certos, que os elevados aumentos do petróleo verificados nos últimos anos, contribuíram decisivamente para o interesse actualmente manifestado pelos agricultores e responsáveis governamentais, no sentido de ultrapassarem as barreiras ainda existentes e criarem incentivos fiscais para a sua produção.

A utilização de etanol como aditivo das gasolinas começa agora a ser equacionada em Portugal. A utilização do álcool como combustível deve-se principalmente aos valores elevados de número de octanas, “Research octane Number” (Ron 106-109) e “Motor octane Number” (Mon 89-98). Devido a esta característica, o álcool etílico aumenta a capacidade de detonação e o rendimento dos motores de combustão interna. A adição até 10% de etanol às gasolinas não obriga a alterações nos motores.

O etanol quando produzido a partir de matérias-primas de origem vegetal ou florestal e adicionado às gasolinas, contribui significativamente para a redução emissões de monóxido de carbono, óxidos de enxofre, partículas e compostos orgânicos tóxicos (benzeno, outros aromáticos e chumbo)

A utilização de bioetanol como aditivo das gasolinas tem sido algumas vezes questionado pelas petrolíferas pelo facto de se tratar de um produto higroscópico e exigir armazenagem e transporte de um modo segregado. As dificuldades referidas têm sido minimizadas noutros países, pela adição de aditivos que promovem a emulsão da mistura.

A norma europeia relativa às especificações de gasolinas e os construtores de automóveis recomendam a incorporação máxima de 5% de etanol nas gasolinas. No sentido de avaliar a eventual necessidade de alterar as especificações das gasolinas comercializadas em Portugal, quando aditivadas com 2,5%, 5% e 10% de álcool etílico, foram realizados, no âmbito deste trabalho (parte experimental), alguns ensaios laboratoriais às características das gasolinas mais susceptíveis de sofrerem alterações pela adição deste biocombustível.

Independentemente dos resultados dos ensaios a realizar e da necessidade, ou não, de alterar as especificações actuais das gasolinas, a crescente consciencialização dos problemas ambientais, os compromissos internacionais e as directivas comunitárias relativas à redução de emissões de gases com efeito de estufa, responsáveis pela degradação gradual do planeta, serão, só por si suficientes, para impor esta solução a curto prazo.

3. Parte Experimental

3.1 Material e métodos experimentais

3.1.1 Material

Para a realização deste trabalho foram recolhidas amostras de lenho de uma árvore de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e de uma árvore de pinheiro (*Pinus pinaster*) ambas com 5 anos, provenientes da região de Tomar (resultado do desbaste de matas situadas a 30 km a norte de Cidade de Tomar) e amostras de cascas e polpa de fruta (maçãs e peras) subprodutos da produção de sumos para consumo.

Foram retiradas, por árvore três rodela, uma na base do tronco, e as outras duas rodela, uma na zona media do tronco e a outra a 30 cm imediatamente abaixo das primeiras ramificações. Os discos de madeira foram previamente descascados e estilhaçados. Realizaram-se amostras compósitas, por árvore, a partir da junção de iguais quantidades mássicas estilhas de cada uma das rodela, e a realização de uma amostra compósita de pinheiro e eucalipto a partir da junção de partes iguais de estilhas de ambas as espécies. As amostras de estilhas foram convertidas em serradura num moinho laboratorial de facas Tomas-Wiley e crivadas num crivo vibratório Retsch. A fracção 40-60 mesh (0,425mm-0,250 mm) foi a fracção utilizada na determinação da caracterização da composição físico-química e na produção, por hidrólise ácida dos açúcares fermentescíveis.

Amostras de estilhas de cada uma das espécies e a amostra compósita de partes iguais de ambas as espécies foram igualmente utilizadas, na caracterização da composição físico-química dos materiais lenhocelulósicos utilizados. Foi também preparada uma amostra constituída pela mistura de material lenhocelulósico com cascas e polpa dos frutos nas seguintes proporções: 100 g de serradura de madeira (peso seco) com 200 g de cascas (peso húmido) e 250 g de polpa de frutos (peso húmido).

No processo de bioconversão dos substratos fermentescíveis em etanol (hidrolisados de madeira e das misturas de hidrolisados de madeira com cascas e polpas de frutos), foi utilizada a levedura de padeiro *Saccharomyces cerevisiae*.

3.1.2 Métodos experimentais

O estudo da caracterização das amostras de madeira de eucalipto e de pinheiro, das amostras compósitas de eucalipto e pinheiro e das misturas de materiais celulósicos com cascas e polpas de frutos, assim como a evolução da fermentação, foi realizado de acordo com os métodos indicados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1.-Métodos analíticos aplicados na caracterização físico-química de matérias-primas (materiais) e produtos de fermentação

Ensaio	Material analisado	Métodos
Humidade	Amostras de estilhas e de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro. Amostras compósitas de cascas e polpa de frutos (pêras e maçãs)	C.T.F.T. TAPPI T264-om -88 Karl Fisher
Cinzas	Amostras de estilhas e de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro	C.T.F.T. e TAPPI T211-0M -93
Extractivos	Amostras de estilhas e de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro	C.T.F.T. e TAPPI T 204 um 88 adaptado
Lenhina Klason	Amostras de estilhas e de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro	C.T.F.T. e TAPPI T 249 cm 85
Lenhina Insolúvel	Amostras de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro	TAPPI T um 250
Celulose e Hemiceluloses (Holocelulose)	Amostras de estilhas e de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de eucalipto e pinheiro	C.T.F.T. e TAPPI T 249 cm 85 (Cromatografia em fase gasosa)
Hidrólise Química	Amostras de serradura (40-60 mesh) de eucalipto e pinheiro, amostras compósitas de eucalipto e pinheiro e amostras compósitas de materiais celulósicos com mistura de cascas e polpa de frutos	Método de hidrólise adaptado do processo industrial da Arkenol. (www.arkenol.com)
Medida de p H	Substratos celulósicos e fermentados	ASTM D1293
Açúcares estruturais e álcoois em substratos e produtos da fermentação	Substratos e substratos fermentados	Cromatografia líquido-líquido (HPLC)

Legenda: C.T.F.T.-Métodos analíticos propostos pelo Centre Technique Florestier Tropical
TAPPI-Métodos analíticos da Technical Association of Pulp and Paper Industry
ASTM- Métodos normalizados da American Society Testing Materials

3.1.2.1 Determinação do teor de humidade

O teor de humidade das amostras de estilhas e de serradura dos materiais celulósicos foi determinado gravimetricamente tendo por base o método do C.T.F.T. e TAPPI (T264 om-88) respectivamente. A humidade presente nas cascas e polpa dos frutos foi determinada pelo método Karl Fischer.

Determinação da humidade segundo o método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.)

Cerca de 2,0 g de estilhas de material lenhocelulósico foi seco numa estufa com ventilação, durante quatro horas a 105 ± 3 °C e repetido o procedimento até peso constante (o peso das amostras não diferir mais de 0,02 g entre duas pesagens consecutivas).

$$\% \text{ Humidade} = \frac{[\text{Peso da amostra húmida}(g) - \text{Peso da amostra seca}(g)]}{\text{Peso da amostra húmida}(g)} \times 100$$

Determinação da humidade segundo o método TAPPI (T264 om-88).

Cerca de 2,0 g da fracção 40-60 mesh do material lenhocelulósico foi seco numa estufa com ventilação, durante uma hora a 105 ± 3 °C e repetido o procedimento até peso constante (o peso das amostras não diferir mais de 0,02 g entre duas pesagens consecutivas).

$$\% \text{ Humidade} = \frac{[\text{Peso da amostra húmida}(g) - \text{Peso da amostra seca}(g)]}{\text{Peso da amostra húmida}(g)} \times 100$$

Determinação da humidade segundo o método de titulação Karl Fischer

Procedeu-se à extracção, com metanol, do teor de água presente em 100 g de amostra (de cascas e polpa de fruta). A quantidade de água foi medida por titulação potenciométrica com o reagente de Karl Fischer.

$$\% \text{ Humidade} = \frac{(V' - V) \times F}{\text{Peso da amostra (mg)}} \times 100$$

em que:

- V' = volume de reagente Karl Fischer consumido na titulação do metanol utilizado na extracção da amostra (ml).
- V = volume de reagente Karl Fischer utilizado no ensaio com metanol (ml).
- F = factor da solução de Karl Fischer (mg de água /ml de solução titulante).

3.1.2.2 Determinação do teor de cinzas

Na determinação do teor de cinzas nas amostras de estilhas e serradura foram utilizados os métodos: CTFT e TAPPI 211 om 93.

Determinação do teor em cinzas pelo método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.)

O teor de cinzas foi obtido através da determinação gravimétrica do resíduo resultante da incineração da amostra de estilhas a 425 °C. Numa cápsula de porcelana previamente tarada foram colocados 1,0 g (peso seco) de material. Inicialmente a amostra foi pré-incinerada com o auxílio de um bico de Busen, e posteriormente colocada numa mufla a 425 °C até obtenção de cinzas de cor branca.

$$\% \text{ cinzas (peso seco)} = \frac{\text{Peso de cinzas (g)}}{\text{Peso da amostra seca (g)}} \times 100$$

Determinação do teor em cinzas pelo método TAPPI(211 om 93)

O teor de cinzas foi obtido através da determinação gravimétrica do resíduo resultante da incineração de 2,0 g de amostra de serradura (peso seco) numa mufla a 525 °C durante 8 horas (ou até obtenção de cinzas de cor branca).

$$\% \text{ cinzas}(\text{peso seco}) = \frac{\text{Peso de cinzas}(g)}{\text{Peso da amostra seca}(g)} \times 100$$

3.1.2.3. Determinação do teor de extractivos

O teor de extractivos foi determinado de acordo com os métodos do Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.) e TAPPI T 204 um 88.

Teor de extractivos segundo a método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.)

O teor de extractivos totais foi obtido através da determinação gravimétrica dos resíduos obtidos após extracção sequencial em Soxhlet com três solventes: mistura de etanol/tolueno (E/T) (50% v/v), éter etílico e água quente. As amostras (2,0 g de amostra de estilhas secas ao ar) foram colocadas em cartuchos de extracção e introduzidas dentro de aparelhos de extracção Soxhelt. O material foi sujeito a extracções sucessivas com etanol/tolueno, durante cerca de 8 horas e posteriormente extractado com éter etílico (seis extracções) durante 1 hora. Determinou-se a humidade (H') na amostra extractada e efectuou-se a extracção de 1,5 g de material com água quente durante 8 horas.

$$\% \text{ extracto em } (E/T)_{\text{base húmida}} = \frac{\text{peso do extracto}(g)}{\text{peso da amostra húmida}(g)} \times 100$$

$$\% \text{ extracto em } (E/T)_{\text{base seca}} = \frac{100}{100 - \% H} \times \% \text{ extracto } (E/T)_{\text{base húmida}}$$

- H – teor de humidade da amostra

$$\% \text{ extracto em } (\text{água quente})_{\text{base húmida}} = \frac{\text{peso do extracto}(g)}{\text{peso da amostra extractada com } (E/T) \text{ com } H'(g)} \times 100$$

- H' – teor de humidade na amostra extractada com etanol/tolueno e éter etílico.

$$\% \text{ extracto em (água quente)}_{base \text{ seca}} = \frac{100 - \% \text{ extractivos em } E/T}{100 - \% H'} \times \% \text{ extractivos em água quente}$$

Teor de extractivos segundo a norma TAPPI (204 um 88)

Cerca de 2,0 g da fracção 40-60 mesh do material foi extractada em Soxhlet sucessivamente com solventes de crescente polaridade de forma a remover os componentes não estruturais da parede celular. Os extractivos foram removidos através de extracções sucessivas durante cerca de duas horas (2 h) com diclorometano, etanol e água. A percentagem de extractivos totais foi calculada somando a percentagem obtida com cada um dos solventes.

$$\% \text{ extracto} = \frac{\text{peso do extracto (g)}}{\text{peso seco da amostra (g)}} \times 100$$

Na Figura 3.1 apresenta-se o equipamento de extracção utilizado na aplicação do método TAPPI 204 um 88.



Figura 3.1.-Equipamento para determinação de extractivos pelo método Soxtec.

3.1.2.4 Determinação de celulose e hemiceluloses (Holocelulose)

A determinação dos teores de celulose e de hemiceluloses foi realizada segundo o método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.) e por cromatografia gasosa (GC) dos monómeros, após a sua hidrólise pelo método TAPPI T 249 cm-85.

Determinação dos teores de celulose e de hemiceluloses pelo método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.)

O teor de celulose foi obtido por diferença do teor de pentosanas e cinzas do teor de holocelulose. Este método consiste na deslenhificação de um grama (1 g) de amostra de estilhas com uma mistura de ácido nítrico e ácido acético durante trinta minutos. A amostra é posteriormente filtrada em cadinho G3 e o material retido é seco até peso constante. O resíduo obtido é constituído pelas fracções de celulose e hemiceluloses (holocelulose).

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{P1}{P0} \times 100$$

Sendo:

- *P1*- massa do resíduo resultante (g)
- *P0*- massa da amostra seca livre de extractivos (g)

A percentagem de celulose foi obtida a partir do teor de holocelulose menos o teor de pentosanas e teor em cinzas.

$$\% \text{ Celulose} = \% \text{ Holocelulose} - \% \text{ Pentosanas} - \% \text{ Cinzas}$$

Determinação do teor de pentosanas

A determinação do teor em pentosanas foi efectuada em 0.5 gramas de estilhas em duas etapas. A primeira consistiu na transformação por hidrólise das pentoses e hexoses com uma solução de ácido clorídrico (12%), em furfural e hidroximetil furfural respectivamente, os quais foram separados da mistura por destilação. A segunda etapa consistiu na análise da solução de furfural obtida por oxidação com uma solução de brometo-bromato (0,1 N) e determinação do bromo evoluído por iodometria

$$\text{Massa de furfural(g)} = \frac{f \cdot (V' - V) \times V1}{100}$$

Sendo:

- V' -volume da solução de hipossulfito de sódio 0,1 N consumido no ensaio em branco.
- V -volume da solução de hipossulfito de sódio 0,1 N consumido na titulação do iodo em excesso nas soluções contendo as amostras.
- $V1$ -volume de destilado de cada uma das amostras (300 mL).
- f -massa de furfural (g) consumido por mililitro de hipossulfito de sódio 0,1 N, na titulação das amostras (0,0024).

Para o cálculo do índice de furfural no material seco foi utilizada a seguinte expressão:

$$\text{Índice de furfural} = \frac{\text{Massa de furfural(g)}}{\text{Massa seca da amostra}} \times 100$$

As percentagens de pentosanas nas amostras foram calculadas com base na média das massas de furfural obtidas através de dois ensaios consecutivos com o mesmo tipo de material e utilizando o Quadro adaptado de “Krober e Tollens (Quadro 3.2).

Quadro 3.2- Conversão de furfural em pentoses (Adaptado de Krober e Tollens)

Furfural (g)	Pentoses (g)	Furfural (g)	Pentoses (g)
0,0182	0,0315	0,1065	0,1817
0,0235	0,0404	0,1116	0,1904
0,0286	0,0492	0,1168	0,1992
0,0338	0,0581	0,1220	0,2081
0,0390	0,0670	0,1271	0,2168
0,0442	0,0758	0,1323	0,2256
0,0494	0,0847	0,1374	0,2342
0,0546	0,0935	0,1426	0,2429
0,0598	0,1023	0,1478	0,2517
0,0650	0,1111	0,1529	0,2605
0,0702	0,1201	0,1581	0,2693
0,0754	0,1288		
0,0805	0,1377		
0,0857	0,1465		
0,0909	0,1554		
0,0961	0,1642		
0,1013	0,1729		

Determinação dos teores de celulose e de hemiceluloses por cromatografia gasosa (GC)

A determinação dos açúcares estruturais (correspondente à celulose e às hemiceluloses) por cromatografia em fase gasosa, após derivatização nos correspondentes acetatos de alditois dos monómeros resultantes da hidrólise total da madeira, foi efectuada segundo o método TAPPI T 249 cm-85.

A hidrólise total da fracção polissacarídica iniciou-se com ácido sulfúrico a 72% em 300 mg de serradura (fracção 425 µm a 250 µm) livre de extractivos durante 1 hora a 30°C seguida de uma segunda hidrólise, diluindo o ácido a 3%, durante 1 hora a 120°C. Ao hidrolisado obtido foram adicionados 2 mL de solução de inositol a 1% (padrão interno) sendo de seguida neutralizado com hidróxido de bário até pH 6 (na presença de indicador de azul de bromofenol). Centrifugou-se, e reduziram-se os açúcares presentes na fase líquida a alditois com boro hidreto de sódio, à temperatura ambiente.

Após concentração, sob vácuo, adicionou-se metanol e evaporou-se novamente à secura. Procedeu-se então à acetilação, com anidrido acético e ácido sulfúrico a 72% (60°C, durante uma hora). De seguida, para obter a fase orgânica, transferiu-se a solução, após ressuspender em água, para uma ampola de decantação, onde se procedeu a lavagens consecutivas com diclorometano. Por ultimo evaporou-se o solvente até à secura, sob vácuo e após ressuspender o resíduo em diclorometano injectou-se directamente (0,5 µL) no cromatografo de fase gasosa.

Foi usado um cromatografo 5890 da Hewlett Packard com um detector de ionização por chama e uma coluna de enchimento com fase estacionária SP™ 2330, usando-se como gás de arrastamento o Hélio (10,12 psi) e como gás auxiliar foi utilizado Azoto.

Como padrão interno foi usado o inositol, e como padrão foram utilizadas soluções puras de galactose (0,00578 mg/mL), manose (0,04651 mg/mL), arabinose (0,02425 mg/mL), xilose 0,05532 (mg/mL), glucose (0,18142 mg/mL) e ramosa 0,01520 (mg/mL) determinando-se os tempos de retenção característicos de cada açúcar, e a área do pico correspondente à concentração.

$$\% \text{ Monomero} = \frac{A \times W_s \times f_c}{A_s \times W} \times 100$$

Sendo:

- *A*-área do pico do componente a quantificar
- *W_s*-massa do padrão interno (mg)
- *F_c*-factor de correcção para os extractivos
- *A_s*-área do pico do padrão interno
- *W*-massa de amostra isenta de humidade (mg)

Na Figura 3.2, apresentamos um cromatograma típico com a identificação dos diferentes monómeros e padrão interno.

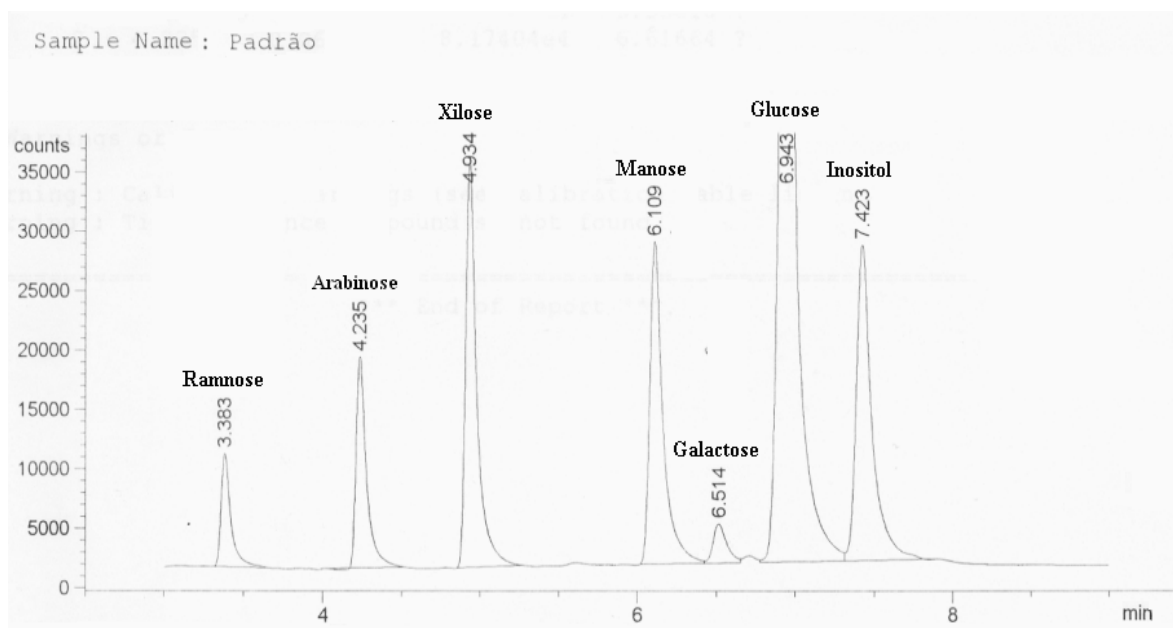


Figura 3.2- Cromatograma típico de monómeros resultantes da hidrólise química de madeiras de pinho e eucalipto pelo método TAPPI T 249 cm-85

3.1.2.5 Determinação do teor em lenhinas

O conteúdo em lenhina Klason (insolúvel em ácido) foi obtido através da determinação gravimétrica do resíduo resultante após hidrólise total da fracção polissacarídica de acordo com os métodos TAPPI 249cm -85 e Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.). A lenhina solúvel em ácido foi determinada de acordo com o método TAPPI T um-250, através da absorção no ultravioleta na região 200-280 nm do filtrado resultante da determinação da lenhina Klason insolúvel em ácido.

Determinação do conteúdo de lenhina Klason pelo método proposto pelo Centre Technique Florestier Tropical (C.T.F.T.)

A determinação da lenhina Klason por este método envolve a hidrólise da fracção polissacarídica com ácido sulfúrico a 65 % (a 20°C, durante 24 horas) em 1,5 g de amostra (estilhas) extractada por água quente. Após este período de tempo dilui-se o ácido a 2% e coloca-se a solução em refluxo durante 5 horas. Após uma noite em repouso a suspensão é filtrada em cadinho G3 previamente tarado. O teor de lenhina Klason da amostra foi calculado por:

$$\% \text{ Lenhina Klason} = \frac{\text{Massa de lenhina(g)}}{\text{Massa da amostra(g)}} \times 100$$

Determinação do conteúdo de lenhina Klason pelo método TAPPI (249cm -85)

A hidrólise total da fracção polissacarídica inicia-se com ácido sulfúrico a 72% em 300 mg de serradura seca (fracção 425 µm e 250 µm) livre de extractivos durante 1 hora a 30 °C seguida de uma segunda hidrólise, diluindo ácido a 3 % durante 1 hora a 120 °C em autoclave. A suspensão resultante é filtrada em cadinho G3 previamente tarado. O teor de lenhina Klason da amostra é dado por:

$$\% \text{ Lenhina Klason} = \frac{\text{Massa de lenhina(g)}}{\text{Massa da amostra(g)}} \times 100$$

Determinação do conteúdo em lenhina solúvel pelo método TAPPI(um-250)

O filtrado resultante da determinação da lenhina Klason insolúvel é diluído e a quantificação do teor de lenhina solúvel foi realizado através da absorção no ultravioleta (região 200-208 nm). Os espectros de ultravioleta foram traçados num espectrofotómetro UV-160 da marca Shimadzu

O teor em lenhina solúvel da amostra é dado com base na lei de Beer Lambert por:

$$\% \text{ Lenhina solúvel} = \frac{A \times V \times f}{\epsilon \times M} \times 100$$

Sendo:

- A - absorvância a 205 nm
- ϵ - $110 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (absorptividade molar)
- V - volume total do filtrado
- M - massa da amostra seca (g)

3.1.2.6 Hidrolise de materiais celulósicos com ácido sulfúrico concentrado

Na produção dos substratos ricos em açúcares fermentescíveis, a fracção polissacarídica de amostras de serradura de madeira de pinheiro, de eucalipto, amostras compósitas de serradura de eucalipto e pinheiro e mistura destas com cascas de frutos e polpa foram totalmente hidrolisadas num reactor cilíndrico em borosilicato com capacidade de dois litros e equipado com um agitador em hélice de velocidade variável (Figura 3.3).

A hidrólise ácida da fracção polissacarídica foi realizada conforme a seguinte metodologia: A 100 g de amostra de serradura de madeira da fracção 40-60 mesh com um teor de humidade inferior a 10%, colocadas num copo de vidro de 500 mL de capacidade, foram adicionados lentamente 70 mL de ácido sulfúrico a 72% (dos 100 mL totais) previamente arrefecido a 0°C. A mistura é transferida para o reactor e o copo é lavado com utilização de pequenas quantidades do ácido restante (30 mL). A mistura é mantida à temperatura ambiente (± 20 °C) e agitada até total homogeneização. O reactor com a mistura é colocado num banho de água termostaticado à temperatura de 50 °C, durante 2 horas, mantendo-se a agitação com um movimento lento e uniforme. Após este período o reactor é colocado numa manta de aquecimento. São adicionados lentamente 180 mL de água destilada de modo a obter uma solução ácida a 30% (massa volúmica a 20 °C = 1,2263 g/cm³) e aumenta-se a temperatura para 100°C durante 2 horas. Após este período o reactor é retirado da manta de aquecimento e colocado num banho de gelo até arrefecer. A suspensão resultante é de seguida filtrada sob vácuo e a fase líquida é recolhida e acondicionada no frigorífico.

O bolo de filtração é então de novo transferido para o reactor e submetido a nova hidrólise com 100 mL de ácido sulfúrico a 72% à temperatura de 50 °C durante 3 horas com agitação. Após este período de tempo o reactor é colocado num banho de gelo até arrefecer. A suspensão resultante é de novo filtrada sob vácuo e a fase líquida é recolhida e acondicionada no frigorífico, juntamente com a fase líquida obtida na primeira fase de hidrólise. O bolo de filtração é lavado e colocado numa cápsula de porcelana e seco numa estufa a 105 ± 3 °C. até peso constante e pesado.

O hidrolisado resultante é transferido para um copo de vidro e este é introduzido num banho termostatzado de água –etilenoglicol com recirculação à temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solução é agitada com um agitador mecânico de pás em polietileno e a temperatura é medida e controlada com um termómetro de vidro. Mantendo uma agitação lenta e o controlo da temperatura no interior da solução a $30\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ adicionam-se pequenas quantidades de hidróxido de sódio em palhetas até p H 4,5 a 5,5. A solução é arrefecida sendo de seguida filtrada por papel de filtro e posteriormente filtrada por membranas filtrantes de porosidade 0.45μ

Para obtenção de cerca de 2 litros de hidrolisado (após neutralização) das amostras compósitas de serradura de pinheiro e eucalipto e cerca de 1 litro de hidrolisado de cada uma das espécies e misturas com casca e polpa de frutos foram utilizadas as quantidades de biomassa e reagentes químicos que apresento no Quadro 3.3. Na Figura 3.3, apresentamos o reactor utilizado na hidrólise das amostras.



Figura 3.3- Reactor utilizado na hidrólise química dos materiais celulósicos

Quadro 3.3- Hidrólise de materiais lenhocelulósicos com ácido sulfúrico concentrado

Material Lenhocelulósico	Pinho	Eucalipto	Mistura 50%(m/m) Pinho+Eucalipto (ensaio A)	Mistura 50%(m/m) Pinho+Eucalipto (ensaio B)	Mistura 50% (m/m) Pinho+Eucalipto + 50% (m/m) Cascas e polpa de frutas
Grau de redução	Serradura	Serradura	Serradura	Serradura	Serradura + Cascas e polpa de fruta
Nº de ensaios	3	3	3	3	3
Massa de amostra g. Biom. / ensaio	100	100	100	100	100
Massa total de biomassa hidrolisada (g) (base seca)	300	300	300	300	300
Volume Total de H ₂ SO ₄ 72% (p/v) consumido (m L)	600	600	600	600	600
Volume total de água (m L)	540	540	540	540	540
Massa total de Hidróxido de Sódio a 98% consumido (g)	210	220	230	220	240
Massa de Lenhina (g)	93,3	83,4	81,3	82,5	68,7
Volume total de hidrolisado após filtração (m L)	1080	1180	1220	1050	1200
Volume total de hidrolisado após neutralização (m L)	1050	1350	1360	1200	1240

3.1.2.7 Medida de pH

Nas medidas de pH efectuadas foi utilizado o método normalizado da ASTM D 1293. O pH dos substratos celulósicos e fermentados foram medidos por potenciometria com um medidor digital previamente calibrado com soluções padrão de pH=4,00 e pH 7,00 a 20 °C.

3.1.2.8 Determinação de açúcares estruturais e álcoois em substratos fermentados e produtos da fermentação

A identificação dos monómeros presentes nos substratos utilizados no processo de fermentação e a evolução da fermentação ao longo do tempo em termos de produção de etanol e consumo de açúcares foi efectuada por cromatografia líquido-líquido de alta eficiência (HPLC). A calibração do cromatografo foi feita com açúcares padrão e etanol, com a determinação do tempo de retenção característicos de cada elemento e da área do pico à concentração correspondente. A concentração de cada um dos açúcares identificados e de etanol foi calculada de acordo com a expressão seguinte:

$$\text{Concentração do elemento (g / L)} = \frac{C_p \times A_x \times 1000 \times f}{A_p \times V}$$

Sendo:

- C_p -Concentração do elemento padrão (g/mL)
- A_p -área do pico do padrão interno
- f -factor de diluição
- A -área do pico a quantificar
- V -volume da amostra injectada (m L)

Foi utilizado um cromatografo modelo R401 da Waters com detector de índice de refração diferencial e três colunas cromatográficas específicas para a quantificação de açúcares e álcoois com diferentes fases estacionárias (Quadro 3.4).

Quadro 3.4- Caracterização das colunas cromatográficas utilizadas na identificação e quantificação dos açúcares e etanol presentes nos substratos e produtos da fermentação

Coluna	Fabricante	Eluente	Fluxo m L/minuto	Temperatura (°C)	Elementos Identificados
Sugar –pack	WATERS	Solução Aq.de EDTA-Ca a 50 ppm	0,5	90	Sacarose, Glucose, Frutose, Arabinose Glicerol e Sorbitol
Aminex HPX-87P	Bio-Rad	Água ultra pura	0,6	85	Sacarose, Glucose, Frutose, Arabinose Glicerol e Sorbitol (1)
Aminex HPX-87H	Bio-Rad	Solução aq. Ácido Sulfúrico a 5 mM	0,6	30	Sacarose, Glucose, Arabinose, Glicerol, Ácido acético, Acetaldeído, Metanol e Etanol

(1) Nas condições do ensaio a coluna Aminex HPX-87P não apresenta resolução nem selectividade adequadas à separação do Etanol, Frutose e Manose.

3.1.2.9 Preparação dos substratos para fermentação

A preparação dos substratos para as fermentações consistiu na hidrólise dos materiais, filtração, neutralização, nova filtração por membranas de porosidade 0.45μ., medida de p H e determinação da sua composição em açúcares estruturais.

3.1.3 Controlo do crescimento microbiano durante a fermentação

O controlo do crescimento da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi efectuado gravimetricamente ao longo do tempo de fermentação. Foram retiradas amostras de (10 m L) ao fim de 0,50h, 19h, 25h, e 47,5 horas na amostra de controlo de glucose, 0,25 horas e em intervalos de tempo compreendidos entre 7,5h a 10 horas, 21h a 24 h, 30h a 34 h e 46h a 48h nos restantes substratos. As amostras foram filtradas sob vácuo através de uma membrana com porosidade 0.45μ, e posteriormente secas (105±3° C) e pesadas.

A concentração em leveduras foi determinada através da expressão seguinte:

$$\text{Concentração em Leveduras (g / L)} = \frac{M \times 1000}{V}$$

Sendo:

- M-massa de leveduras (g)
- V-volume da amostra (m L)

3.1.3.1 Metodologia aplicada nos ensaios de fermentação

Os ensaios de fermentação foram efectuados de um modo descontínuo “batch”.O reactor utilizado possui a capacidade de cerca de 2 Litros e está associado a uma unidade de selecção e controlo de temperatura, velocidade de agitação e medida de p H (Fig. 3.4). A temperatura no interior do reactor é assegurada por uma cinta aquecida eléctricamente (resistência) colocada ao longo do perímetro do reactor e cuja função é fornecer a quantidade de calor necessária para manter a temperatura seleccionada na unidade de controlo (30°C). A monitorização da temperatura é assegurada por um termopar que se encontra introduzido no interior da solução a fermentar.

A agitação do soluto a fermentar é assegurada através de um veio com dois impulsores de hélice dupla, accionado por um motor e a velocidade de agitação manteve-se constante (10 r.p.m.) durante todos os ensaios. No visor do equipamento pode visualizar-se em permanência a velocidade de agitação em rotações por minuto (r.p.m.) e a temperatura da solução em graus Celsius (°C).

Como inóculo foi utilizado fermento de padeiro (*Saccharomyces cerevisiae*) com 70% de humidade e para suplementar eventuais necessidades de azoto, fósforo, potássio e magnésio (nutrientes) foram utilizadas soluções de sulfato de amónio (1 g/L), di-hidrogenofosfato de potássio (0.1 g/L) e sulfato de amónio hepta-hidratado (0.2 g/L) (Horri, 1978).

No início de cada um dos ensaios realizados o reactor e acessórios foram previamente esterilizados em autoclave à temperatura de 120°C durante duas horas.

Para avaliar a eficiência do processo e otimizar variáveis processuais, como por exemplo o tempo de fermentação efectuou-se um ensaio de controlo com uma solução de glucose com concentração de 120g/L.



Figura 3.4- Reactor de fermentação do laboratório de Ecotoxicologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia –Departamento GDEH.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Teor de humidade

Nos processos industriais de hidrólise química de materiais celulósicos com ácidos concentrados, recomenda-se que o teor máximo de humidade nos materiais a hidrolisar seja 10% (p/p) (www.eere.energy.gov). Esta recomendação tem como objectivo a redução dos custos de produção com o consumo e reconcentração de ácido. Por outro lado, é importante referir a importância da avaliação da necessidade, ou não, da instalação de uma unidade de secagem, face às materiais primas disponíveis e aos custos com o ácido consumido.

Para efeitos de avaliação da utilização de diferentes métodos analíticos na determinação de humidade nos materiais lenhocelulósicos sob a forma de estilhas e na forma de serradura, neste trabalho, a determinação da humidade foi realizada de acordo com os procedimentos descritos nos métodos do Centre Technique Forestier Tropical (C.T.F.T) e da Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI).

Na determinação dos teores de humidade das cascas e polpa de frutas foi utilizado o método de Karl Fischer.

Os teores de humidade das estilhas e serradura das amostras de materiais lenhocelulósicos pelo método proposto por C.T.F.T. e pelo método TAPPI são apresentados nos Quadro 3.5.

No Quadro 3.6 são apresentados os teores de humidade das cascas e polpas de frutos pelo método Karl Fischer.

Quadro 3.5- Teor de humidade nas amostras de estilhas e serradura (fracção 0,250mm a 0,425mm) de eucalipto e pinheiro e de amostras compósitas de partes iguais das duas espécies.

Material Lenhoclulósico	Grau de Redução	Métodos	% de humidade (base húmida)
Pinheiro	Estilhas	CTFT	7,5
	Serradura	TAPPI	8,5
Eucalipto	Estilhas	CTFT	5,7
	Serradura	TAPPI	6,5
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Estilhas	CTFT	7,6
	Serradura	TAPPI	7,6

Quadro 3.6- Teor de humidade em amostras de cascas e polpa de fruta

Amostra	Método	% de humidade (base húmida)
Cascas	Karl Fischer	55,0
Polpa	Karl Fischer	60,0

Os teores de humidade média obtidos pelo método C.T.F.T. nas amostras de estilhas de eucalipto e de pinheiro e na amostra compósita foram, respectivamente, 7,5 %, 5,7 % e 7,6 %. Os teores de humidade média obtidos pelo método TAPPI nas amostras de serradura de madeira destas duas espécies e na amostra compósita foram, respectivamente, 8,5 %, 6,5 % e 7,6 %.

Os valores obtidos permitem afirmar que ambos os métodos podem ser utilizados na determinação do teor de humidade, independentemente da granulometria do material. As ligeiras diferenças observadas entre valores para os materiais na forma de estilhas e de serradura são devidas à diferença de área específica entre as partículas de estilhas e de serradura.

O teor de humidade nas cascas e polpa de fruta foram, respectivamente 55% e 60 %.

3.2.2 Teor de cinzas

A determinação do teor em cinzas constituiu um processo expedito de avaliar a quantidade de sais inorgânicos presentes nos materiais lenhocelulósicos. As quantidades e tipos de sais inorgânicos presentes nas cinzas dependem das características dos solos onde se dá o seu crescimento.

No Quadro 3.7, apresentamos os teores médios em cinzas obtidos com as amostras de eucalipto e de pinheiro e com a amostra compósita constituída pela mistura das duas espécies. na forma de estilhas ou serradura pelos os métodos C.T.F.T. e TAPPI.

Quadro 3.7- Teor médios de cinzas nas amostras de estilhas e serradura (fracção 0,250mm a 0,425mm) de eucalipto e pinheiro e nas amostras compósitas em partes iguais das duas espécies.

Material Lenhocelulósico	Grau de Redução	Métodos	% de Cinzas
Pinheiro	Estilhas	C.T.F.T.	0,3
	Serradura	TAPPI	0,2
Eucalipto	Estilhas	C.T.F.T.	0,4
	Serradura	TAPPI	0,2
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Estilhas	C.T.F.T.	0,5
	Serradura	TAPPI	0,2

Os teores médios de cinzas obtidos pelo método C.T.F.T. em amostras de estilhas foram respectivamente 0,3% para o pinheiro, de 0,4% para o eucalipto e 0,5% na amostra compósita. Os teores obtidos pelo método TAPPI em amostras de serradura foram 0,2%, respectivamente para ambas as espécies e na amostra compósita. Os teores de cinzas obtidos para estas duas espécies estão dentro dos valores citados por vários autores. Jerger et al. 1982, referem para o eucalipto valores de 0,3% , Prakash, 1972, para o pinheiro 0,5 % e Miranda 1999 cita para a espécie *Eucalyptus globulus* com diferentes idades valores entre 0,3% e 0,8%.

3.2.3 Teor em extractivos

Os extractivos representam uma fracção mais ou menos significativa (depende das espécies consideradas) dos componentes não estruturais dos quais dependem a cor, o odor e a resistência à degradação dos materiais lenhocelulósicos.

Na determinação de extractivos não voláteis em estilhas e serradura, foram utilizados dois métodos diferentes. O método CT.F.T. e o método TAPPI T 204 um 88.

Os extractivos voláteis foram eliminados durante a operação de secagem dos materiais utilizados.

Os valores médios de extractivos não voláteis obtidos com base em duas determinações consecutivas efectuadas em amostras de estilhas e serradura de pinheiro, de eucalipto e amostras compósitas das duas espécies, são apresentados nos Quadros 3.8 e 3.9.

Quadro 3.8- Extractivos nos materiais lenhocelulósicos na forma de estilhas pelo método proposto pelo Centre Technique Forestier Tropical (C.T.F.T)

Material Lenhocelulósico	Grau de Redução	Extractivos em (Etanol-Tolueno) (AT) %(m/m)	Extractivos em (Água quente) %(m/m)	Extractivos Totais %(m/m)
Pinho	Estilhas	1,4	7,3	8,7
Eucalipto	Estilhas	0,4	8,9	9,3
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Estilhas	1,0	8,3	9,3

Quadro 3.9- Extractivos nos materiais lenhocelulósicos na forma de serradura pelo método TAPPI T 204 um 88

Material Lenhocelulósico	Grau de Redução	Extractivos em Diclorometano % (m/m)	Extractivos em Etanol % (m/m)	Extractivos em Água quente % (m/m)	Extract. Totais % (m/m)
Pinho	Serradura	2,1	1,0	3,4	6,5
Eucalipto	Serradura	0,3	1,1	1,6	3,0
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Serradura	1,2	1,2	2,2	4,6

Os teores médios de extractivos totais em estilhas pelo método C.T.F.T. foram 8,7% nas amostras de pinheiro e de 9,3% nas amostras de eucalipto e amostras compósitas. Pelo método TAPPI os teores de extractivos foram 6,5% nas amostras de serradura de pinheiro, de 3,0% nas amostras de eucalipto e 4,6% nas amostras compósitas.

Independentemente do método e dimensão do material utilizado as maiores quantidades de extractivos presentes nos materiais utilizados foram removidos pela água quente. Verificou-se, portanto que os extractivos da madeira de eucalipto e pinheiro são na sua maioria compostos polares, tais como açúcares, taninos e substâncias pécidas. Verificou-se também que na madeira de pinheiro o teor de extractivos não polares foi cerca de 7 vezes superior em relação à madeira de eucalipto.

As diferenças observadas nos valores em extractivos totais obtidos pelos dois métodos podem ter resultado das diferentes condições operacionais a que os materiais foram submetidos. No método C.T.F.T. o tempo de extracção com água quente foi de 8 h enquanto que com o método TAPPI foi cerca de 2 horas.

Miranda, I., Tomé, M. e Pereira M. (2003) citam valores de extractivos totais para a espécie *Eucalyptus globulus* com 18 anos de idade compreendidos entre 5,0% e 8,7%. Verifica-se igualmente que as maiores percentagens de extractivos são obtidas nas extracções com água e etanol.

3.2.4 Teor em hemiceluloses e celulose (holoceluloses)

No estudo da composição química das amostras de lenho de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e de pinheiro (*Pinus pinaster*) a determinação da fracção de celulose e das hemiceluloses foi realizada pelos métodos C.T.F.T. e Tappi.

Utilizou-se o método C.T.F.T. em amostras de estilhas de madeira (de ambas as espécies) e na amostra compósita constituída por partes iguais de estilhas de ambas as espécies. Neste método os teores de celulose e de hemiceluloses foram estimados a partir da fracção de holocelulose obtida gravimetricamente, após solubilização da lenhina, e determinação do índice de furfural, e teor em cinzas. O método Tappi foi aplicado a amostras de serradura, fracção 0,425mm e 0,250 mm, de madeira (de ambas as espécies) e na amostra compósita constituída por partes iguais de ambas as espécies. Neste método os teores de celulose e de hemiceluloses foram estimados por cromatografia gasosa dos monómeros correspondentes após a sua total hidrólise.

No Quadro 3.10 são apresentados os teores de holocelulose, celulose e pentosanas obtidos pelo método C.T.F.T., e no Quadro 3.11 apresentamos os teores de celulose e de hemiceluloses obtidos pelo método TAPPI T 249 cm-85.

Quadro 3.10- Celulose e hemiceluloses em amostras de estilhas de eucalipto, pinheiro e amostras compósitas das duas espécies pelo método proposto pelo C.T.F.T.

Material Lenhocelulósico	Grau de redução	Holocelulose %(m/m)	Pentosanas %(m/m)	Cinzas %(m/m)	Celulose %(m/m)
Pinho	Estilhas	52,5	9,8	0,3	42,4
Eucalipto	Estilhas	53,2	19,0	0,2	34,0
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Estilhas	52,7	14,3	0,4	38,0

Quadro 3.11- Açúcares estruturais nas amostras de serradura de eucalipto e de pinheiro e amostras compósitas das duas espécies, pelo método TAPPI T 249 cm-85

Material Lenhocelulósico	Grau de Redução	Arabinose % (m/m)	Xilose % (m/m)	Manose % (m/m)	Galactose % (m/m)	Glucose % (m/m)	Total % (m/m)
Pinho	Serradura	1,2	4,7	11,1	2,1	38,8	57,9
Eucalipto	Serradura	1,0	11,0	5,3	1,5	40,6	59,4
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Serradura	1,0	7,4	6,9	1,7	41,0	58,0

O teor de hemiceluloses estimado a partir do teor de pentosanas obtido pelo método C.T.F.T. em amostras de estilhas foi respectivamente para a madeira de pinheiro, eucalipto e amostra compósita de: 9,8%, 19,0% e 14,3%. O teor de hemiceluloses estimado a partir dos teores de xilose, manose, arabinose e galactose, determinados pelo método Tappi em amostras de serradura foi respectivamente, para a madeira de pinheiro, eucalipto e amostra compósita: 19,1%, 18,8%, e 17,0%.

Os valores obtidos pelo método Tappi foram idênticos aos referidos para ambas as espécies. Miranda em 2001, cita valores 12,1% e 19,8% para a espécie *Eucalyptus globulus*. Estudos efectuados pela Empresa Geral de Fomento 1981, sob o título "Tratamento Energético das Actividades Arbóreo-Arbustivas e florestais" indicam valores de hemiceluloses para o pinheiro de 21,5%

O teor médio de celulose das amostras de estilhas de madeira obtidos pelo método C.T.F.T. foi 42,4% para as amostras de pinheiro, 34,0% para as amostras de eucalipto e 38,0% nas amostras compósitas das duas espécies. Considerando que o teor de glucose corresponde ao teor de celulose, o teor médio de celulose obtido pelo método Tappi foi respectivamente de 38,8% nas amostras de pinheiro, 40,6% nas amostras de eucalipto e 41,0% nas amostras compósitas das duas espécies.

Jerger et al. 1982, referem para o eucalipto valores de 41,6% de celulose e Miranda em 2001, cita valores entre 40,1% e 53,4% para a espécie *Eucalyptus globulus*. Estudos efectuados pela Empresa Geral de Fomento 1981, sob o título "Tratamento Energético das Actividades Arbóreo-Arbustivas e florestais" indicam valores de celulose para o pinheiro de 44,0%

3.2.5 Teor em lenhina insolúvel (Klason) e lenhina solúvel

Na determinação dos teores em lenhina nas amostras dos materiais lenhocelulósicos, utilizaram-se os métodos C.T.F.T e TAPPI., respectivamente nas amostras sob a forma de estilhas e sob a forma de serradura. Os teores médios em lenhina total determinados a partir dos dois métodos são apresentados no Quadro 3.12.

Quadro 3.12- Percentagem de lenhina insolúvel (KLASON) e solúvel nos materiais lenhocelulósicos determinada em amostras de estilhas e serradura

Material Lenho celulósico	Grau de Redução	Método	Lenhina Insolúvel (KLASON) %(m/m)	Lenhina Solúvel %(m/m)	Lenhina Total %(m/m)
Pinho	Estilhas	C.T.F.T	28,2	NA	NA
	Serradura	TAPPI	26,8	0,7	27,5
Eucalipto	Estilhas	C.T.F.T	19,8	NA	NA
	Serradura	TAPPI	21,1	5,4	26,5
Amostras Compósitas (Pinheiro e Eucalipto)	Estilhas	C.T.F.T	23,3	NA	NA
	Serradura	TAPPI	24,0	2,1	26,1

Legenda: NA=Não Aplicável

Independentemente da técnica analítica aplicada, e dimensão das partículas, os teores em lenhina total foram semelhantes.

Os teores médios em lenhina obtidos pelo método C.T.F.T nas amostras de estilhas de pinheiro, eucalipto e amostras compósitas das duas espécies foram respectivamente: 28,2%, 19,8% e 23,3%. Os teores médios de lenhina total obtidos a partir do método Tappi nas mesmas amostras sob a forma de serradura foram, respectivamente, de 27,5% para as amostras de pinheiro, 26,5% para o eucalipto e 26,1% para as amostras compósitas.

Com o método Tappi foi também determinado o teor em lenhina solúvel em ácido, os valores obtidos foram de 0,7% para o pinho, 5,4% para o eucalipto e 2,1% nas amostras compósitas de pinheiro e eucalipto.

Nos ensaios experimentais de hidrólise (Quadro 3.3) a média da massa de lenhina produzida por cada 100g de amostra de cada uma das espécies hidrolisadas foram respectivamente de 31,1 g e 27,8 g para madeira de pinheiro e eucalipto, 27,1 g e 27,5 g nos ensaios A e B das misturas de madeiras de pinheiro e eucalipto e 22,9 g na mistura compósita de madeira das duas espécies com cascas e polpa de frutas.

Os valores de lenhina observados experimentalmente e analiticamente situam-se dentro dos limites referenciados para ambas as espécies. Jerger et al. 1982, referem para o eucalipto valores de lenhina total de 23,7% e no estudo efectuado pela Empresa Geral de Fomento 1981, sob o título "Tratamento Energético das Actividades Arbóreo-Arbustivas e Florestais" indica-se o teor de 29,5% para a lenhina total em amostras de pinheiro. Miranda (2001), cita valores de lenhina solúvel para amostras de *Eucalyptus globulus* entre 1,5% e 5,2%.

3.3 Composição química dos substratos resultantes da hidrólise química dos materiais celulósicos

No âmbito deste trabalho a composição química dos substratos resultantes da metodologia de hidrólise aplicada constituiu o primeiro passo para a selecção e optimização das melhores condições a aplicar no processo de fermentação alcoólica.

Considerando que uma das variáveis mais importantes no processo de fermentação alcoólica é a concentração e tipo de açúcares presentes nos substratos, efectuou-se a sua identificação e quantificação por cromatografia liquido-liquido de alta eficiência.

Para este estudo foram produzidos substratos de fermentação diferentes, hidrolisado de madeira de pinheiro, hidrolisado de madeira de eucalipto, hidrolisados de duas misturas de pinheiro e eucalipto e hidrolisado de uma amostra composta por eucalipto, pinheiro e cascas e polpas de frutas na proporção 1:1 de amostra compósita de pinheiro e eucalipto e amostra de cascas e polpas de frutas (macas e peras). Como referência foi utilizado um substrato composto exclusivamente por glucose.

No Quadro 3.13, apresentamos a composição química (expressa em g/L) para os diferentes substratos.

Quadro 3.13- Composição química dos substratos

	Composição (g/L)							
Tipo de Substrato	Glucose	Manose	Frutose	Sacarose	Galactose	Xilose	Arabinose	Sorbitol
Hidrolisado Pinheiro	85,5	4,8	0,0	0,0	1,1	1,6	0,3	0,0
Hidrolisado Eucalipto	61,2	0,7	0,0	0,0	1,0	6,7	0,3	0,0
Hidrolisado de amostra compósita (pinh.+eucal.) (ensaio A)	67,6	1,3	0,0	0,0	0,7	3,0	0,2	0,0
Hidrolisado de amostra compósita (pinh.+eucal.) (ensaio B)	57,2	1,6	0,0	0,0	0,8	3,7	0,2	0,0
Hidrolisado de amostra compósita (pinh.+eucal.) com amostra compósita (1:1) de cascas e polpa de maçãs e peras	17,0	1,1	13,6	0,0	1,3	8,3	1,5	11,0

Tomando como base de cálculo a concentração em glucose, em cada uma das amostras de hidrolisado, a massa de serradura, os volumes após neutralização (Quadro 3.3) e os teores médios em glucose, determinaram-se os rendimentos do processo de hidrólise.

Amostras de 300g de serradura de pinheiro com um teor médio de glucose de 38,8% produziram após hidrólise e neutralização um volume total de 1050 m L de substrato com uma concentração em glucose de 85,5 g/L a que corresponde um rendimento de 77,0%.

Amostras de 300g de serradura de eucalipto com um teor médio de glucose 40,6% produziram após hidrólise e neutralização um volume total de substrato de 1350 mL com uma concentração em glucose de 61,2 g/L. Nas condições descritas o rendimento do processo foi de 67,8%.

Com duas amostras compósitas de pinheiro e eucalipto (ensaio A e ensaio B), foram efectuados dois ensaios de hidrólise com iguais quantidades de amostra (300 g) com um teor médio de glucose 41,0%.

Após hidrólise e neutralização da primeira amostra (ensaio A)) obteve-se um volume total de substrato de 1200 mL com uma concentração em glucose de 67,6 g/ L a que corresponde um rendimento de hidrólise de 66,0%. Com a segunda amostra (ensaio B), o volume de hidrolisado após neutralização foi de 1360 m L com uma concentração em glucose de 57,2 g/L a que corresponde um rendimento de hidrólise de 63,0%.

Para a amostra compósita de serradura de pinho e eucalipto com cascas e polpa de fruta a impossibilidade de determinar a composição química das cascas e do mosto impossibilitou a determinação do rendimento do processo hidrolítico.

Verificou-se, portanto que com a madeira de pinheiro se obtiveram melhores rendimentos em glucose (77,0%) comparativamente com o rendimento obtido na hidrólise da madeira de eucalipto. Este facto poderá ser explicado pela presença de teores mais elevados de pentoses nas amostras de madeira de eucalipto, e nas amostras compósitas de eucalipto e pinheiro, sendo provável a produção de furfural e hidroximetil-furfural em meio ácido, promovendo a redução do rendimento hidrolítico na produção de açúcares redutores.

3.4 Ensaios de fermentação

3.4.1 Ensaio de controlo

Com o objectivo de verificar o desempenho fermentativo, realizou-se um ensaio com 1000 mL de substrato composto apenas por glucose (ensaio de controlo). No Quadro 3.14 são apresentados os resultados do ensaio de controlo.

Quadro 3.14- Resultados da fermentação do substrato de glucose (ensaio de controlo)

Tempo de Fermentação (Horas)	pH Temperatura (Unid. pH/°C)	Leveduras (g/L)	Glucose (g/L)	Álcool Etilíco (g/L)	Glicerol (g/L)	Biomassa Prod. (g)	Massa Substrato Consumido (g)
0,00	4,18	18,6	120,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0.50	-----	19,5	107,0	6,5	0,4	0,9	12,6
19,17	-----	23,1	0,2	44,1	5,0	4,5	119,8
25,42	-----	22,7	0,0	39,9	6,0	4,1	120,0
47,5	3,82	22,8	0,0	39,9	6,4	4,2	120,0

Ao fim de 19 horas, toda a glucose presente no substrato (120 g), foi utilizada pela levedura na produção de biomassa, álcool etílico e outros metabolitos. Foram produzidos, neste intervalo de tempo 4,5 g de biomassa, 44,1 g de etanol (55,9 cm³) e 5,0 g de metabolitos (glicerol). A evolução do consumo de glucose ao longo do tempo é apresentado na Figura 3.5.

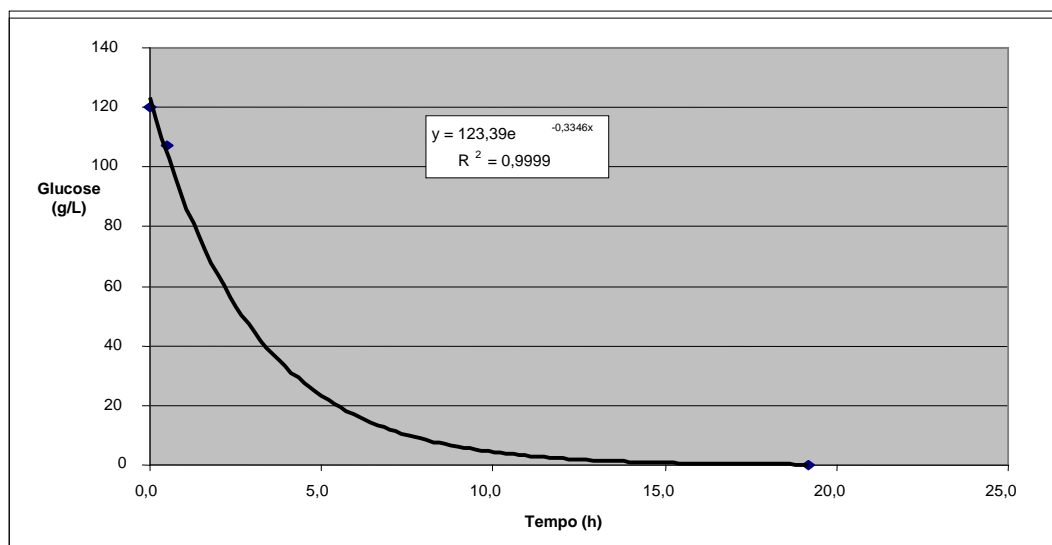


Figura 3.5- Representação gráfica do consumo de glucose em ordem ao tempo

Verificou-se a partir da observação da representação gráfica do consumo do substrato em ordem ao tempo, que a maior quantidade de substrato deverá ter sido consumido nas primeiras 8h a 9h após o início do ensaio.

A partir do balanço mássico, e da estequiometria da reacção, que traduz o processo de fermentação alcoólica da glucose pela *Saccharomyces cerevisiae* em etanol e dióxido de carbono, a partir de uma mole de glucose obtêm-se 2 moles de etanol e 2 moles de CO₂, ou seja em termos mássicos com 1,0 g de glucose produzem-se 0,51 g de álcool etílico e 0,49 g de dióxido de carbono.



No ensaio de controlo obtiveram-se 44,1 g de etanol (55,9 cm³) a partir de 120,0 g de glucose. Considerando a estequiometria da reacção e a massa específica do etanol (0,789 g/cm³), calcula-se a produção máxima absoluta de etanol a partir de 120 g de açúcares fermentáveis (glucose), ou seja:

$$0,51 \left(\frac{\text{g de etanol}}{\text{g de glucose}} \right) \times 120,0 \text{ g (açúcares)} \times \frac{1}{0,789 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} = 77,6 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{L substrato}} \right)$$

O rendimento em etanol do ensaio padrão foi então de 72,0 %, ou seja a produção de etanol foi de 0,47 cm³/ grama de glucose.

3.4.2 Ensaio de fermentação dos substratos de hidrolisados de madeiras de pinheiro e eucalipto, misturas compósitas de eucalipto e pinheiro e mistura compósita de madeiras de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas

A partir da hidrólise dos diferentes materiais, obtiveram-se substratos com concentrações em glucose e manose diferentes, sendo a glucose o açúcar predominante em todos os substratos obtidos.

Obtiveram-se concentrações de açúcares fermentescíveis, glucose e manose, respectivamente de 85,5 g/L e 4,8 g/L no hidrolisado de madeira de pinheiro e 61,2 g/L e 0,7 g/L no hidrolisado da madeira de eucalipto, correspondendo estes dois açúcares a cerca de 97 % e 90 % dos açúcares presentes nos substratos de pinheiro e de eucalipto, respectivamente. A concentração destes dois açúcares nos substratos dos hidrolisados das amostras compósitas de madeira de pinheiro e de eucalipto foram, respectivamente no ensaio A, 67,6 g/L de glucose e 1,3 g/L de manose, e no ensaio B, 57,2 g/L de glucose e 1,6 g/L de manose a que correspondem cerca de 94 % e 93 % dos açúcares presentes em ambos os substratos.

No substrato obtido através da hidrólise da amostra compósita de madeira de pinheiro e de eucalipto com cascas e polpas de frutos, a concentração em glucose, manose e frutose foram, respectivamente de 17,0 g/L, 1,1 g/L e 13,6 g/L correspondendo a um total de 31,7 g/L de açúcares fermentescíveis, ou seja cerca de 59 % dos açúcares presentes.

Apesar dos diferentes substratos terem diferentes concentrações em açúcares fermentescíveis optou-se pela utilização de uma concentração em leveduras de cerca de 18 g/L nos primeiros quatro ensaios e no último foi utilizada uma concentração de 23 g/L.

O processo de fermentação dos diferentes substratos foi caracterizado através da verificação do consumo dos açúcares presentes e da produção de etanol. Paralelamente durante a fermentação, fez-se o estudo da evolução do pH do meio, quantificação da biomassa e do glicerol produzido. Os valores de pH inicial dos substratos a diferentes temperaturas situaram-se entre 3,8 e 5,4 unidades de pH, e após fermentação, os fermentados apresentavam valores de pH compreendidos entre 4,2 e 4,8 unidades. A maior variação de pH ocorreu no substrato resultante da hidrólise da mistura compósita de madeiras de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas (0,6 unidades de pH) e a menor, no substrato obtido na hidrólise de madeira de eucalipto (cerca de 0,1 unidades de pH).

O crescimento de biomassa (% em relação à biomassa inicial) durante a fermentação nos substratos de hidrolisado de pinheiro e de eucalipto foi, respectivamente, 37,2% (6,7 g) e 1,7% (0,3 g). O crescimento observado nos ensaios (A) e (B) nos substratos das misturas das duas espécies e as taxas de crescimento, foram respectivamente de 42,2% (7,6 g) no ensaio A e 29,4% (5,3 g) no ensaio B. No ensaio com o substrato da mistura de madeiras de eucalipto e pinheiro com cascas e polpa de frutas a taxa de crescimento da biomassa foi de 7,4% (1,7 g).

A produção máxima de glicerol obtida na fermentação dos substratos de pinheiro e eucalipto foram respectivamente de 5,8 g/L e 1,9 g/L. Nos ensaios A e B das misturas das duas espécies a produção máxima de glicerol foi 2,5 g/L e 3,5 g/L, respectivamente. No substrato da mistura das duas espécies florestais com cascas e polpa de frutas obtiveram-se 1,2 g/L de glicerol.

Durante as fermentações dos diferentes substratos, a taxa de utilização dos açúcares fermentescíveis apresentou comportamento distinto, dependendo do tipo de substrato. No ensaio de controlo, 120 g/L de Glucose foram consumidos ao fim de 19 horas o que corresponde a uma taxa média de consumo de 6,3 g/h nos restantes substratos verificou-se o seguinte:

No ensaio de fermentação do substrato de hidrolisado de pinheiro, ao fim de 8 horas, 90,3 g/L de açúcares fermentescíveis, tinham sido totalmente consumidos correspondendo a uma taxa média de consumo de 11,3g/h, enquanto que no ensaio de fermentação do hidrolisado de eucalipto o consumo total dos 61,9 g/L de açúcares se verificou ao fim de 24 horas, correspondendo a uma taxa média de consumo 2g/h. O consumo total de 68,9 g/L e 58,8 g/L dos açúcares presentes nos substratos dos hidrolisados das amostras compósitas de pinheiro e eucalipto, dos ensaios (A) e (B) observou-se ao fim de 7,5 horas e 9 horas de respectivamente, correspondendo a uma taxa média de consumo de 9 g/h e 6,5 g/h. No substrato do hidrolisado da mistura de pinheiro e eucalipto com polpa e cascas de frutas o consumo total 31,7 g/L de açúcares fermentescíveis verificou-se ao fim 24 horas de fermentação, sendo a taxa média de consumo 1,2 g/h.

Nos quadros 3.15,3.16,3.17,3.18 e 3.19 apresentamos a composição química e os resultados dos ensaios de fermentação dos substratos resultantes da hidrólise de madeira de pinheiro, madeira de eucalipto, misturas de madeiras de eucalipto e pinheiro mistura compósita de madeiras de eucalipto e pinheiro com cascas e polpa de frutas (peras e maçãs).

A metodologia de cálculo da eficiência do ensaio padrão quando aplicada aos resultados obtidos para os diferentes substratos permitiu-nos, calcular de igual modo, a produção máxima absoluta de etanol, a eficiência dos ensaios de fermentação e a produção de etanol (cm^3 de etanol/g de açúcar) em cada um dos ensaios realizados (Quadro 3.20).

Quadro 3.15-Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras de serradura de pinheiro

Tempo (h)	pH Temp. (°C)	Conc. Leveduras (g/L)	Conc. Glucose (g/L)	Conc. Manose (g/L)	Conc. Arabinose (g/L)	Conc. Xilose (g/L)	Conc. Galactose (g/L)	Conc. Etanol (g/L)	Conc. Glicerol (g/L)	Produção de Biomassa (g)	Massa Substrato Consumido (g)
0,00	4,4 21,4	18,3	85,5	4,8	0,3	1,6	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25		20,3	84,4	0,0	0,3	1,4	1,1	8,4	0,0	2,0	5,8
8,00		27,0	0,8	0,0	0,3	1,5	1,1	27,7	5,8	6,7	89,5
22,50		21,5	0,1	0,0	0,4	1,8	1,0	26,5	7,8	1,2	90,2
31,25		19,8	0,1	0,0	0,4	1,5	1,2	27,7	6,6	-0,5	90,2
46,50	4,3 25,0	17,7	0,0	0,0	0,4	1,6	1,1	29,0	6,6	-2,6	90,3

Quadro 3.16- Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras de serradura de Eucalipto

Tempo (h)	pH Temp. (°C)	Conc. Leveduras (g/L)	Conc. Glucose (g/L)	Conc. Manose (g/L)	Conc. Arabinose (g/L)	Conc. Xilose (g/L)	Conc. Galactose (g/L)	Conc. Etanol (g/L)	Conc. Glicerol (g/L)	Produção de Biomassa (g)	Massa Substrato Consumido (g)
0,00	4,4 18,0	17,7	61,2	0,7	0,3	6,7	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25		17,8	52,8	0,5	0,3	6,4	0,8	1,3	0,0	0,1	8,8
9,58		18,3	46,8	0,0	0,2	7,0	1,1	1,3	0,0	0,6	15,0
23,83		18,0	7,0	0,0	0,3	7,3	0,9	22,9	1,9	0,3	55,1
33,00		17,6	0,7	0,0	0,3	7,0	0,9	21,1	1,4	-0,1	61,3
47,25	4,4 27,8	17,4	0,0	0,0	0,4	7,3	1,0	21,3	1,7	-0,3	61,9

Quadro 3.17 Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compostas de serradura de Eucalipto e Pinheiro (Ensaio A))

Tempo (h)	pH Temp. (°C)	Conc. Leveduras (g/L)	Conc. Glucose (g/L)	Conc. Manose (g/L)	Conc. Arabinose (g/L)	Conc. Xilose (g/L)	Conc. Galactose (g/L)	Conc. Etanol (g/L)	Conc. Glicerol (g/L)	Produção de biomassa (g)	Massa Sustrato consumido (g)
0,00	$\frac{3,8}{20,5}$	18,5	67,6	1,3	0,2	3,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25		25,1	59,7	1,4	0,2	3,1	0,8	1,1	0,3	6,6	7,8
7,50		26,0	12,0	0,0	0,3	3,5	0,8	24,7	2,5	7,6	56,8
21,33		20,6	1,1	0,0	0,3	3,4	0,8	21,1	3,3	2,2	67,7
31,08		19,8	0,2	0,0	0,3	3,2	0,7	24,0	3,7	1,4	68,7
46,08	$\frac{4,2}{25,0}$	19,3	0,0	0,0	0,3	3,3	0,7	25,2	4,4	0,9	68,9

Quadro 3.18- Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compostas de serradura de Eucalipto e Pinheiro (Ensaio B)

Tempo (h)	pH Temp. (°C)	Conc. Leveduras (g/L)	Conc. Glucose (g/L)	Conc. Manose (g/L)	Conc. Arabinose (g/L)	Conc. Xilose (g/L)	Conc. Galactose (g/L)	Conc. Etanol (g/L)	Conc. Glicerol (g/L)	Produção de Biomassa (g)	Massa Sustrato consumido (g)
0,00	$\frac{4,9}{21,2}$	18,6	57,2	1,6	0,2	3,7	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25		22,8	43,8	1,4	0,2	3,1	0,7	0,3	0,3	4,2	13,8
9,00		23,9	4,8	0,0	0,3	3,5	0,8	18,5	3,5	5,3	54,1
23,42		23,6	0,4	0,0	0,3	3,3	0,7	18,5	4,1	5,0	58,5
33,00		23,4	0,1	0,0	0,3	3,3	0,8	17,5	4,1	4,8	58,7
47,25	$\frac{4,7}{28,6}$	23,0	0,0	0,0	0,3	3,0	0,7	17,4	3,8	4,4	58,8

Quadro 3.19- Resultados da fermentação do substrato produzido por hidrólise de amostras compostas de serradura de Eucalipto e Pinheiro com cascas e polpa de frutas (macês e pêras)

Tempo (h)	pH Temp. (°C)	Conc. Leveduras (g/L)	Conc. Glucose (g/L)	Conc. Manose (g/L)	Conc. Xilose (g/L)	Conc. Galactose (g/L)	Conc. Arabinose (g/L)	Conc. Sorbitol (g/L)	Conc. Frutose (g/L)	Conc. Sacarose (g/L)	Conc. Etanol (g/L)	Conc. Glicerol (g/L)	Produção de Biomassa (g)	Massa Sustrato consumid o (g)
0,00	5,4 20,0	23,0	17,0	1,1	8,3	1,3	1,5	11,0	13,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25		23,0	11,7	1,0	7,5	1,2	1,6	11,1	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6
9,08		25,3	10,4	0,0	7,2	1,2	1,7	10,9	0,0	0,0	9,8	0,8	2,3	21,3
23,50		24,7	3,6	0,0	7,4	1,4	2,5	11,7	0,0	0,0	10,9	1,2	1,7	28,1
34,00		23,7	0,0	0,0	7,5	1,4	2,0	12,4	0,0	0,0	9,6	1,0	0,7	31,7
48,17	4,8 25,0	23,7	0,0	0,0	7,9	1,5	2,4	12,9	0,0	0,0	7,9	1,0	0,7	31,7

Quadro 3.20- Produção experimental de etanol por fermentação alcoólica

Substrato	Massa de A.F. no Substrato (g)	Produção máxima teórica de etanol (cm ³ /L de subst.)	Produção de etanol no ensaio de fermentação (cm ³ /L.subst.)	Eficiência do ensaio (%)	Produção de Etanol (cm ³ / g.A.F.)
Hidrolisado de Pinheiro	90,3	58,4	35,1	60,1	0,39
Hidrolisado de eucalipto	61,9	40,0	29,0	72,5	0,47
Hidrolisado da amostra compósita de pinheiro com eucalipto (ensaio A)	68,9	44,5	31,3	70,3	0,45
Hidrolisado da amostra compósita de pinheiro com eucalipto (ensaio B)	58,8	38,0	23,4	61,6	0,40
Hidrolisado de amostra compósita (pinh.+eucal.) com amostra compósita (1:1) de cascas e polpa de maçãs e peras	31,7	20,5	13,8	67,3	0,44

A partir do balanço mássico, da estequiometria da reacção de fermentação e da concentração de açúcares fermentescíveis presentes nos diferentes substratos, a produção máxima de etanol, esperada seria respectivamente: 58,4, 40,0, 44,5, 38,0 e 20,5 cm³etanol/L de substrato de hidrolisado de pinheiro, de eucalipto, de mistura compósita (A) e (B) e mistura compósita com casca e polpa de fruta. A produção de etanol observada experimentalmente na fermentação foi respectivamente: 35,1, 29,0, 31,3, 23,4 e 13,8, cm³etanol/L de substrato de hidrolisado de pinheiro, de eucalipto, de mistura compósita (A) e (B) e mistura compósita com casca e polpa de fruta. Verificou-se, portanto, que a eficiência dos ensaios de fermentação e a produção de etanol (cm³ de etanol/g de açúcar), foram, respectivamente para o hidrolisado de pinheiro 60,1% e 0,39 cm³ de etanol/g de açúcar e para o hidrolisado de eucalipto 72,5% e 0,47 cm³ de etanol/g de açúcar.

Nas misturas compósita (A) e (B) as eficiências dos ensaios de fermentação foram respectivamente de, 70,3 % e 0,45 cm³ de etanol/g de açúcar (ensaio A) e 61,6% e 0,44 cm³ de etanol/g de açúcar. (ensaio B) A eficiência e o rendimento da fermentação do substrato de da mistura das duas espécies florestais com cascas e polpa de frutas foram respectivamente 67,3% e 0,44 cm³ de etanol/g de açúcar.

A Energy Authority of new South Walles (EANSW, 1986), refere que durante a fermentação cerca de 5,0% de glucose é utilizada na produção de biomassa e cerca de 7,5% na produção de outros metabolitos. Refere, também, para a conversão em dióxido de carbono um gasto hipotético de 48,9% da glucose disponível. No Quadro 3.21 é apresentado o cálculo da produção potencial de etanol a partir da fermentação de um substrato com 120 g/L de glucose aplicando os coeficientes referidos pela EANSW, 1986. No Quadro 3.22. apresentamos uma estimativa da produção de etanol com base no referido pela Energy Authority of new South Walles face à produção máxima teórica e à produção experimental obtida com os diferentes substratos.

Quadro 3.21- Produção potencial de etanol por fermentação alcoólica de um substrato com concentração de 120 g/L de glucose. (aplicação dos coeficientes referidos pela EANSW)

Substrato		Solução aquosa de Glucose		
Açúcares Fermentescíveis (g/L)		120		
Passo do processo	Perdas de massa (%)	Perdas de massa (g)	Acumulado (g)	Massa Remanescente (g)
Produção de biomassa	5,0	6,0	6,0	114,0
Produção de outros metabolitos	7,5	9,0	15,0	105,0
Produção de dióxido de carbono	48,9	58,7	73,7	46,3
Total Fermentação	61,4	73,7	73,7	46,3
Massa volúmica do etanol 20°C (g/cm3)				0,789
Etanol recuperado (cm3/litro substrato)				58,7
Rendimento global do processo (%)				38,6
Rendimento global do processo (L etanol/tonelada de glucose)				489

Quadro 3.22- Produção experimental e estimada de etanol por fermentação alcoólica nos hidrolisados obtidos experimentalmente e amostra de ensaio de controlo

Substrato	Massa de A.F. no Substrato (g)	Produção máxima teórica de etanol (cm³/L de subst.)	Produção de etanol no ensaio de fermentação (cm³/L de subst.)	Estimativa da produção de etanol pelo método EANSW (cm³/L de substrato)
Sol.aquosa de glucose	120,0	77,6	55,9	58,7
Hidrolisado de Pinheiro	90,3	58,4	35,1	44,2
Hidrolisado de eucalipto	61,9	40,0	29,0	30,3
Hidrolisado da amostra compósita de pinheiro com eucalipto (ensaio A)	68,9	44,5	31,3	33,2
Hidrolisado da amostra compósita de pinheiro com eucalipto (ensaio B)	58,8	38,0	23,4	28,8
Hidrolisado de amostra compósita (pinh.+eucal.) com amostra compósita (1:1) de cascas e polpa de maçãs e peras	31,7	20,5	13,8	15,5

Assumindo como base de cálculo 100 kg de material lenhocelulósico ou mistura deste com resíduos agrícolas (cascas e polpa de fruta) os rendimentos mássicos experimentais e estimados com base nos coeficientes propostos pela EANSW foram os apresentados no Quadro 3.23.

Quadro 3.23- Rendimentos mássicos experimentais e estimados de etanol a partir de materiais lenhocelulósicos e misturas com resíduos agrícolas

Material	Rendimento experimental (kg de Etanol/100 kg de material)	Rendimento estimado com base no referido pela Eansw (kg de Etanol/100 kg de material)
Madeira de pinheiro	9,2	11,6
Madeira de eucalipto	7,6	7,9
Mistura de madeira de pinheiro e eucalipto (ensaio A)	8,2	8,7
Mistura de madeira de pinheiro e eucalipto (ensaio B)	6,2	7,5
Mistura compósita de madeiras das duas espécies com cascas e polpa de frutas	3,6	4,0

3.4.3 Discussão de resultados

Considerando que, com os substratos de hidrolisados de pinheiro e eucalipto, no final das fermentações se obtiveram respectivamente 35,1 e 29,0 cm³ de etanol por litro de substrato quando, os valores esperados para o processo fermentativo eram 58,4 e 40,0 cm³ de etanol/L de substrato, pode afirmar-se que os valores obtidos e as eficiências dos ensaios de fermentação (60,1% e 72,5%) foram inferiores ao esperado. Do mesmo modo, registaram-se valores baixos de produção de etanol a partir da fermentação dos substratos do hidrolisado da amostra compósita de pinheiro e eucalipto (31,3 cm³/L de substrato no ensaio A e 23,4 cm³/L de substrato no ensaio B) e no hidrolisado da amostra compósita enriquecida com cascas e polpa de frutos (13,8 cm³ etanol/L de substrato), quando comparados com a produção de etanol esperada. Neste caso as eficiências dos ensaios foram de 70,3 e 61,6 % para o hidrolisado da amostra compósita ensaios A e B, respectivamente e 67,3 % para o hidrolisado da amostra compósita com adição de cascas e polpa de fruta.

Considerando que 12,5 % do açúcar metabolizado pela levedura é utilizado no seu crescimento e na produção de produtos secundários (factor sugerido pela Energy Authority of New South Walles 1986), a produção de etanol prevista para os diferentes substratos seria de 58,7 cm³/L de substrato a que corresponde um rendimento de fermentação de 75,6%.

Comparando os valores dos rendimentos obtidos com o valor previsto pela EANSW, constatou-se que todos os rendimentos foram inferiores ao previsto.

Assumindo como base de cálculo 100 kg de material lenhocelulósico ou mistura deste com cascas e polpa de frutas os rendimentos obtidos e esperados, expressos em kg de etanol /100 kg de material foram os seguintes: 9,2 kg de etanol para 11,6 kg estimados, para o substrato de madeira seca de pinheiro, 7,6 kg de etanol para 7,9 kg estimados, para o hidrolisado de madeira seca de eucalipto.

Os rendimentos obtidos com as amostras compósitas foram respectivamente de 8,2 kg e 6,2 kg de etanol/100 kg de material (ensaios A e B) para valores estimados de 8,7 kg e 7,5 kg/100 kg de material. Com a amostra compósita enriquecida com cascas e polpa de frutas o rendimento obtido foi de 3,6 kg/100 kg de material para 4,0 kg/100 kg de material (estimado).

As produções de etanol obtidas com os diferentes substratos foram ligeiramente inferiores às produções etanol obtidas por Eklund e Par (2000) a partir de madeira de pinheiro e de resíduos de várias espécies de madeira que referem produções de etanol entre 15 a 22 kg/100 kg de madeira de pinheiro seca e rendimentos entre 9,5 e 10,6 kg de etanol/100 kg de resíduos secos, compostos por várias espécies de madeiras.

A produção de biomassa nos ensaios de fermentação dos substratos de hidrolisados de pinheiro e eucalipto foram, respectivamente de 6,7 g/L e 0,3 g/L a que correspondem um crescimento da biomassa de 0,074 g/g de A.F. e 0,005 g/g de A.F. Nas misturas compósitas de hidrolisados de madeira de pinheiro e eucalipto foram obtidos valores de biomassa de 7,6 g/L (ensaio A) e 5,3 g/L (ensaio B) obtendo-se para estes substratos crescimentos de biomassa de 0,112 g/g de A.F. e 0,090 g/g de A.F. Com o substrato resultante da hidrólise da mistura compósita de madeira de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas a produção experimental de biomassa foi de 1,7 g/L que corresponde a um crescimento de biomassa de 0,05 g/g de A.F. . No ensaio padrão de substrato de glucose a produção de biomassa foi de 4,5 g/L a que correspondeu um crescimento da biomassa de 0,038 g/g de glucose.

Estudos realizados por Tavares (2004), utilizando como substratos soluções aquosas de glucose com concentrações de cerca de 150 g/L e leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, identificadas (nos estudos) como L36 e L36W4, foram obtidos valores para o crescimento das leveduras compreendidos entre 4 g/L e 8 g/L que correspondem a um crescimento da biomassa entre 0,027 a 0,053 g/g de glucose. Verifica-se assim que, com excepção dos ensaios realizados com os substratos de glucose e mistura compósita de madeiras de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas, em que se obtiveram crescimentos de biomassa dentro dos valores citados, em todos os restantes ensaios (excepto com madeira de eucalipto) o crescimento da biomassa foi superior aos valores citados.

Admite-se que o reduzido crescimento da biomassa no substrato de madeira de eucalipto possa ser explicado pela acção inibidora das pentosanas sobre a levedura. (*Saccharomyces cerevisiae*). Nos restantes ensaios, o excessivo crescimento da biomassa, admite-se que tenha tido origem no crescimento anaeróbio das leveduras (efeito de Pasteur), inibindo o processo fermentação em benefício da respiração.

A produção experimental de glicerol nos substratos de hidrolisados de pinheiro e eucalipto foram respectivamente de 5,8 g/L e 1,9 g/L correspondendo a produções de 0,06 e 0,03 g de glicerol/g de A.F. . Nas misturas de hidrolisados de madeira de eucalipto e pinheiro os valores obtidos foram de 2,5 g/L (ensaio A) e 3,5 g/L (ensaio B) e a massa de glicerol produzida foi respectivamente de 0,04 e 0,06 g de glicerol / g de A.F.. Com a amostra compósita enriquecida com cascas e polpa de frutas o valor obtido foi de 1,2 g/L a que corresponde uma produção de 0,04 g de glicerol/g de A.F. No ensaio com substrato de glucose a produção de glicerol foi de 5,0 g/L a que corresponde uma produção de 0,04 g /g de glucose.

Tavares (2004), refere produções de glicerol na proporção de cerca de 0,025g de glicerol/grama de glucose e Martinez (2000) obteve, em processo descontínuo sem agitação e pH 4,5, um factor de conversão de 0,04 g de glicerol/g de glucose.

Comparando os valores obtidos com os citados na bibliografia, pode afirmar-se que, com excepção dos valores obtidos com os substratos de madeira de pinheiro e mistura compósita de pinheiro e eucalipto (ensaio B), onde foram obtidas produções de 0,06 g de glicerol/g de A.F., os restantes valores estão próximos dos citados.

No fermentado resultante da hidrólise da mistura de madeiras de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de frutas verificou-se a presença de significativas quantidades de sorbitol, que, de acordo com estudos realizados por Valdés (1996) e Del Castilho (1997) quando presente no meio fermentativo em altas concentrações, pode produzir significativas alterações na eficiência dos ensaios de fermentação alcoólica e na tolerância ao álcool pelas leveduras.

Verificou-se ainda que, a levedura de padeiro (*Saccharomyces cerevisiae*) nas condições experimentais utilizadas, não consumiu a galactose ao contrário do previsto em estudos realizados por Trivedi et al. (1986), o que poderá significar que além dos parâmetros anteriormente descritos, outras variáveis tais como o pH e concentração de leveduras no meio poderiam ter sido otimizadas

Os resultados sugerem igualmente que a produção de etanol a partir de hidrolisados de materiais lenhocelulósicos (como fonte de carbono para fermentação alcoólica), avaliada neste trabalho, foi relativamente baixa, obtendo-se rendimentos entre 60,1 % e 72,5 %.

4. Produção Industrial de Etanol

4.1 Considerações gerais

Actualmente, uma das maiores preocupações dos responsáveis governamentais dos países Europeus, incluindo Portugal, é encontrar soluções para a sua elevada dependência energética e, simultaneamente, dar cumprimento ao estabelecido e acordado no protocolo de Quioto, em particular no que se refere à incorporação de biocombustíveis nos combustíveis utilizados no sector dos transportes.

Atendendo aos estudos de caracterização, hidrólise e fermentação de substratos de materiais de origem lenhocelulósica efectuados no âmbito deste trabalho, e considerando as quantidades de biomassa florestal disponível no País (MAPF 2005; Oliveira, S., 2005), admite-se que a utilização da biomassa florestal para a produção de etanol, a utilizar como aditivo nas gasolinas, pode representar um contributo importante para minimizar a dependência do País dos combustíveis de origem fóssil e simultaneamente reduzir as emissões de CO₂.

Após análise e estudo de alguns dos processos industriais utilizados na produção de etanol a partir de materiais celulósicos, optou-se neste trabalho por comparar os nossos resultados com os previstos em termos teóricos quando da aplicação aos materiais utilizados do processo patenteado sob o nome de **Arkenol**, desenvolvido pela empresa americana Blu Fire em parceria com a Tennessee Valley Authority (investigadores da universidade de Mississippi e da National Renewable Energy Laboratory NREL). O processo Arkenol utiliza a bactéria *Zymomonas mobilis* geneticamente modificada, com a capacidade de efectuar a fermentação de hexoses e pentoses, permitindo assim obter rendimentos processuais em etanol mais elevados e minimizar a produção de furfural e hidroximetil – furfural. As taxas de conversão da glucose e pentoses obtidas por este processo são cerca de 92% e 85% respectivamente, em relação ao rendimento teórico das respectivas reacções de fermentação. A tecnologia Arkenol apresenta, também, como uma das principais vantagens, em relação a outros processos, a recuperação de 95% do ácido utilizado.

Nas figuras 3.6 e 3.7 apresentamos respectivamente um diagrama simplificado do fluxo de massa e um diagrama processual para o processo a aplicar na produção de etanol utilizando como matéria-prima resíduos florestais e agrícolas.

No que se refere aos resíduos de origem agrícola admite-se que os dados obtidos neste trabalho não foram conclusivos. Por este motivo no diagrama processual a sua aplicação ficará dependente de tecnologia e instalações a considerar no futuro.

4.2 Descrição do processo Arkenol

Após a recepção do material lenhocelulósico com um teor médio de cerca de 40 % de humidade, é efectuada a sua pesagem e em seguida retira-se a maior parte possível da casca que, depois de seca, é utilizada como combustível numa caldeira.

O material depois de seco num telheiro é armazenado e enviado para o sector de corte, destroçamento e moagem. Após moído, é realizada a separação granulométrica das partículas num conjunto de crivos de malha superior e igual a 10 mm. As partículas com dimensões inferiores ou iguais a 10 mm são enviadas para um secador a ar quente proveniente da caldeira onde são secas até o seu conteúdo de humidade ser igual ou inferior a 10 %. O material com dimensões superiores a 10 mm pode ser de novo moído ou utilizado em conjunto com as cascas, como combustível, na caldeira de produção de vapor.

Admite-se que as perdas de material e humidade nas fases descritas são respectivamente de 7,5 % no descasque, 5,0 % de humidade no período em que permanece no telheiro e 5,0% nos sectores de corte, destroçamento e moagem. Nos secadores a perda de humidade é 25,0%.

À saída dos secadores, o material é transportado para silos de armazenagem de onde é enviado para o reactor de pré-tratamento.

Após recepção do material celulósico no reactor de pré-tratamento e conhecida a sua composição química e humidade é accionado o agitador do reactor e gradualmente adiciona-se ácido sulfúrico com uma concentração entre 70 % a 77 % até um perfazer um volume correspondente a 1,25 partes de ácido para 1 parte de celulose e hemiceluloses.

A mistura ácido - biomassa é mantida no reactor com agitação no sentido topo fundo (agitador helicoidal) a temperatura controlada entre 40 a 50° C durante 2 a 6 horas e a pressões próximas da pressão atmosférica.

O tempo de permanência da mistura no reactor depende da concentração do ácido utilizado e das características físico-químicas do material celulósico a hidrolisar. Após esta operação, transfere-se o conteúdo do reactor para um novo reactor à mesma pressão e temperatura, adiciona-se a quantidade de água necessária para diluir o ácido até uma concentração entre 20 a 30% e aumenta-se a temperatura para 100°C, permanecendo nestas condições durante 1 hora.

Após as primeiras fases de hidrólise os reactores são drenados várias vezes para recuperar a solução ácida de açúcares. A massa gelatinosa formada é transferida para um filtro prensa onde é prensada e seca. A fase líquida recolhida no processo de prensagem é adicionada à obtida no processo de drenagem e as duas constituem a fracção ácida de açúcares rica em pentoses (xiloses) e pequenas percentagens de hexoses.

A fase sólida resultante da prensagem, constituída essencialmente por celulose e lenhina, é enviada a um novo reactor onde é de novo submetida o novo processo de hidrólise com ácido sulfúrico a cerca de 72%. Após esta operação de hidrólise repetem-se os processos de drenagem e prensagem da fase gelatinosa obtendo-se uma fracção ácida rica em hexoses e uma fase sólida essencialmente constituída por lenhina, com cerca de 50% de humidade.

As fases líquidas efluentes dos filtros prensa e das drenagens dos reactores constituídas essencialmente por açúcares e ácido diluído constituem a alimentação de uma coluna cromatográfica de permuta iónica onde se separa o ácido dos açúcares. As perdas A.F. durante o processo de separação é de 2% e a eficiência da separação do ácido situa-se entre 95 % a 98% (Farone e Cuzens 1996).

À saída da coluna de permuta iónica a corrente de ácido diluído é enviada a um evaporador de triplo efeito onde se efectua a concentração até cerca de 72 %, sendo de novo enviada aos reactores ou ao tanque de armazenagem de ácido.

A corrente rica em açúcares (pentoses + hexoses) é neutralizada, até pH =7, pela adição de cal (carbonato de cálcio ou óxido de cálcio). Após neutralização a massa gelatinosa formada por sulfato de cálcio (gesso) e açúcares é de novo prensada ou centrifugada, obtendo-se uma corrente líquida com uma concentração de cerca de 90 % de açúcares (10% de A.F são as perdas ocorridas nesta fase processual), e uma fase sólida constituída por gesso com cerca de 40 % de humidade.

A solução rica em açúcares é enviada ao fermentador onde se efectua a mistura num meio de cultura constituído por bactérias de uma estirpe geneticamente modificada de *Zymomonas mobilis* e nutrientes. Após fermentação, obtém-se uma mistura constituída por etanol, bactérias e água. As bactérias são separadas da solução por centrifugação e enviadas de novo aos tanques de fermentação com cerca de 80 % de humidade. A restante solução é enviada a uma coluna destilação fraccionada onde se efectua a separação do etanol dos restantes componentes da mistura.

O produto de fundo da coluna, constituído principalmente por água, pentoses não fermentadas e baixos teores em glicerol, é enviado ao processo para recuperação da água e aumentar a conversão de pentoses.

O álcool é desidratado numa coluna com enchimento de peneiro molecular e em seguida desnaturado por adição em linha de gasolina sem chumbo e armazenado.

O sulfato de cálcio resultante da fase de neutralização é utilizado como fertilizante de solos agrícolas e o dióxido de carbono produzido nos fermentadores é tratado numa unidade processual específica e utilizado no circuito de incêndios dos edifícios, no laboratório e comercializado em garrafas para os mesmos fins.

A energia eléctrica e vapor para o processo são produzidos em unidades adjacentes ao complexo de hidrólise, fermentação e destilação.

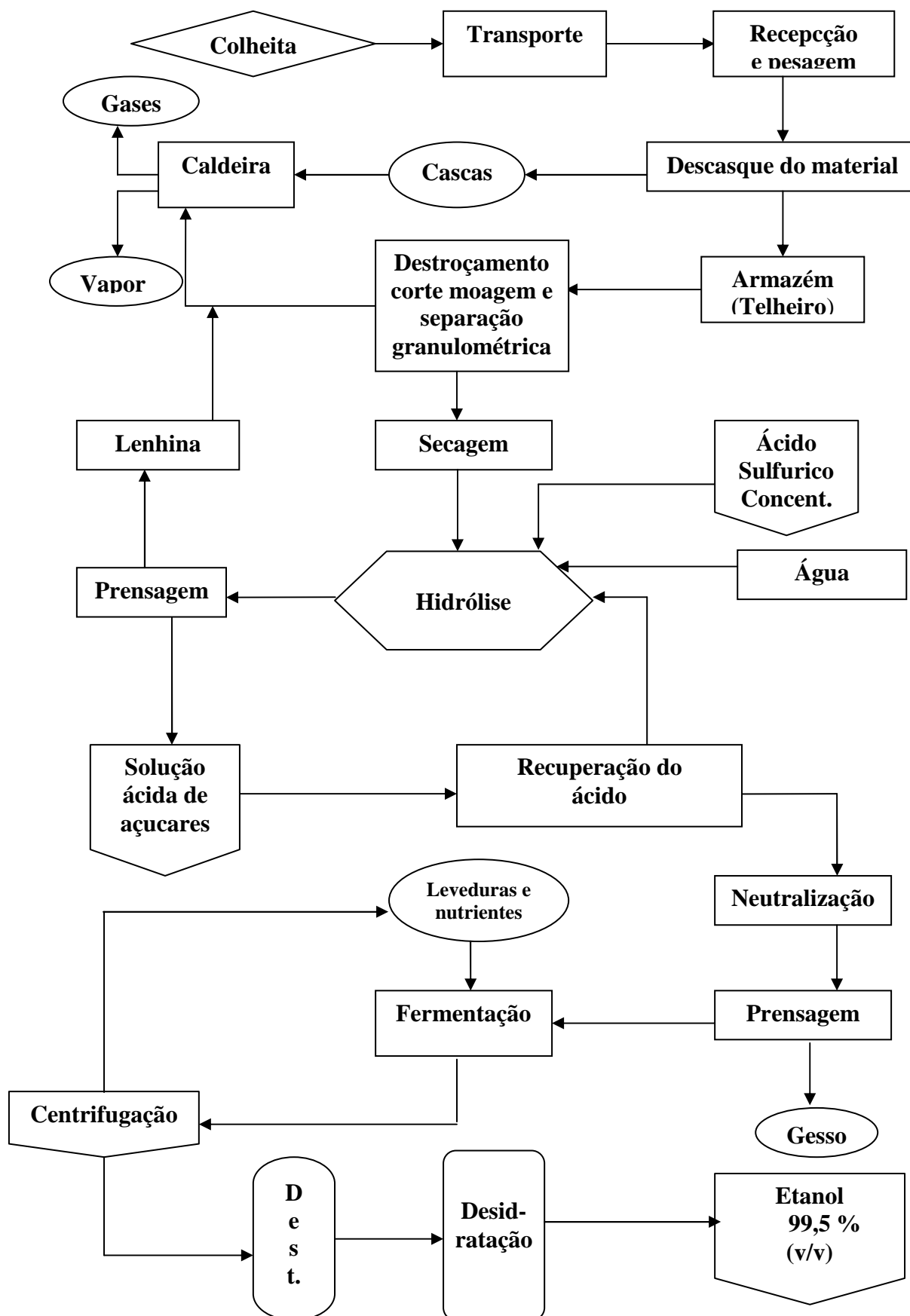


Figura 3.6- Diagrama simplificado do fluxo de massa para produção de etanol

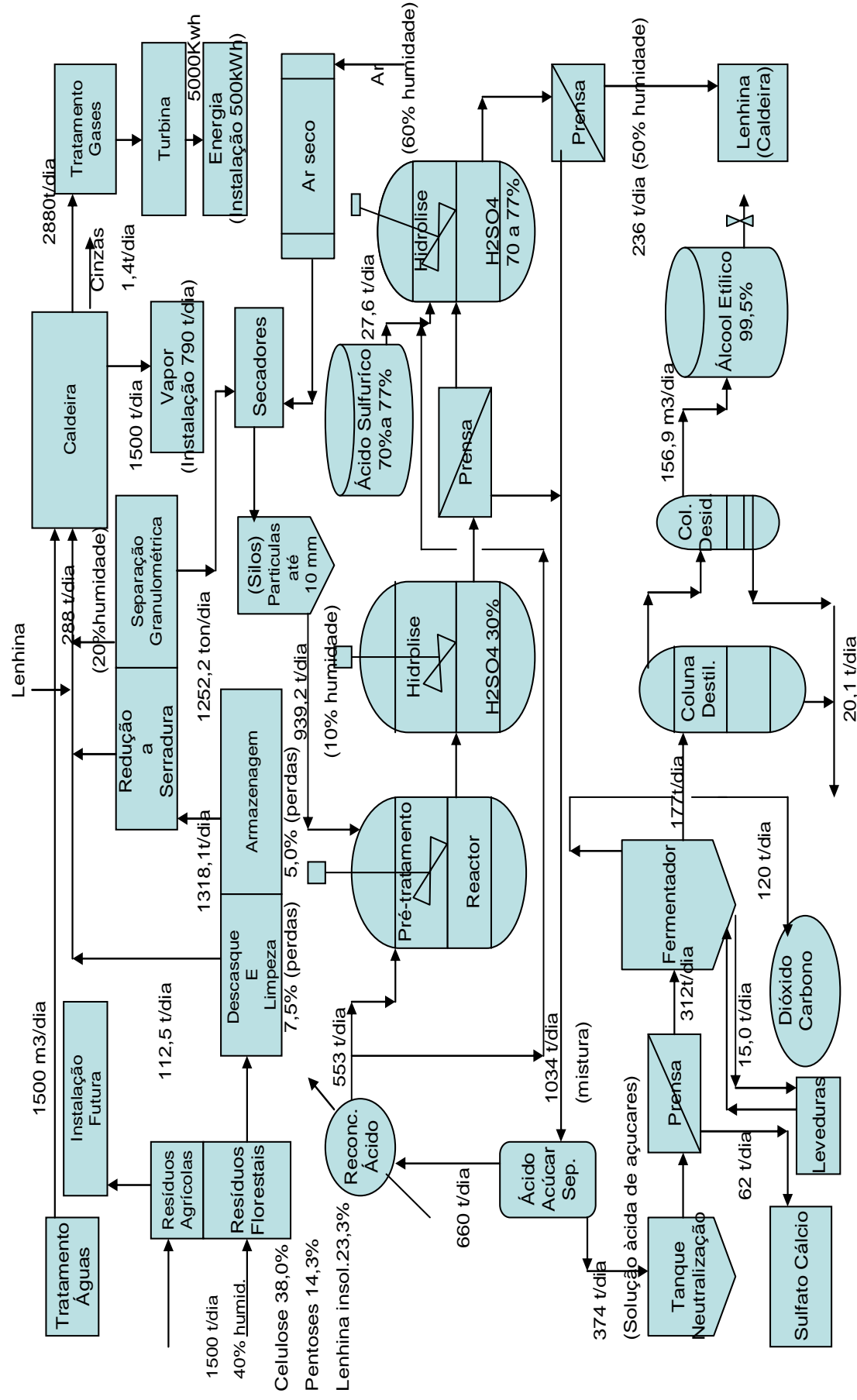


Fig. 3.7-Diagrama processual

4.2.1 Aplicação da tecnologia Arkenol na produção de etanol a partir de misturas compósitas de madeira de pinheiro e eucalipto

No Quadro 4.1, apresentamos o balanço mássico referente às perdas de material e humidade resultantes da aplicação (teórica) da tecnologia Arkenol no processamento de 1500 toneladas de uma mistura compósita de madeira de pinheiro e eucalipto com um teor de humidade de 40% e composição química média de 38,0% de celulose, 14,3% de pentoses e 23,3% de lenhina insolúvel.

Quadro 4.1- Balanço mássico na recepção e tratamento da matéria-prima

Tratamento da matéria-prima	Perdas de massa			
Operações	Por passo %	Por passo (t/dia)	Acumulado (t/dia)	Massa remanescente (t/dia)
Recepção de material lenhocelulósico (pinho+eucalipto)	-----	-----	-----	1500,0
Descasque do material	7,5	112,5	112,5	1387,5
Armazenagem (perdas de humidade)	5,0	69,4	181,9	1318,1
Destroçamento, corte, moagem e separação granulométrica	5,0	65,9	247,8	1252,2
Secagem	25,0	313,1	560,8	939,2

O caudal mássico diário de material celulósico com 10% de humidade que alimenta a unidade de pré-hidrólise é de 939,2 t/dia a que correspondem (tendo por base a composição química dos materiais em base seca) 442,1 t/dia de celulose e hemiceluloses e 197 t/dia de lenhina.

O caudal de ácido com concentração entre 70% a 72% necessário para a fase de arranque da instalação é de 552,6 t/dia de modo a manter uma relação de 1,25 partes de ácido para 1 parte de celulose e hemiceluloses. O caudal de água necessário para diluir o ácido até uma concentração entre 20 a 30% na fase de pré-hidrólise é de 200 m³/dia.

O rendimento total do processo (pré-hidrólise e hidrólise) é de 80%. No Quadro 4.2 apresentamos um resumo do balanço mássico à entrada e saída dos reactores de hidrólise.

Quadro 4.2- Balanço mássico à entrada e saída dos reactores hidrólise

Composição química do material	%(base seca)	
Celulose	38	
Hemiceluloses	14,3	
Lenhina Insolúvel	23,3	
Alimentação da unidade de hidrólise (material celulósico com 10% humidade)	939,2	(t/dia)
Alimentação da unidade de hidrólise (base seca)	845,3	(t/dia)
Massa de celulose na alimentação do reactor	321,2	(t/dia)
Massa de hemiceluloses na alimentação do reactor	120,9	(t/dia)
Massa de lenhina insolúvel na alimentação do reactor	197,0	(t/dia)
Massa total de celulose e hemiceluloses	442,1	(t/dia)
Massa de ácido sulfúrico 72% (arranque da instalação)	552,6	(t/dia)
Volume de água adicionada ao reactor (arranque da instalação)	200	(m ³ /dia)
Rendimento de Hidrólise	80	%
Massa de Lenhina insolúvel recuperada (50% humidade)	236	(t/dia)
Estimativa da massa de glucose no hidrolisado	257,0	(t/dia)
Estimativa da massa de pentoses no hidrolisado	96,7	(t/dia)
Massa total de açúcares fermentáveis no hidrolisado	353,7	(t/dia)

Após o processo de hidrólise efectua-se a separação da fase líquida rica em açúcares da fase sólida constituída por lenhina, com cerca de 50% de humidade. A fase rica em lenhina (236 t/dia) é armazenada para utilização como combustível. A solução rica em açúcares (353,7 t/dia) e ácido diluído constitui a alimentação de uma coluna cromatográfica de permuta iónica onde se efectua a recuperação de 525t/dia de ácido. O ácido diluído é enviado a um evaporador de triplo efeito onde é concentrado até cerca de 72%, e enviado aos reactores ou ao tanque de armazenagem de ácido. A água retirada do evaporador é enviada ao tanque de recepção de condensados e em conjunto com estes constitui o caudal de água recuperada diariamente na unidade (500 m³/dia).

A corrente rica em açúcares (pentoses + hexoses) com cerca de 5% de ácido (27,6 t/dia) é bombeada para um tanque de neutralização onde é neutralizada (pH =7) pela adição de óxido de cálcio. A massa de cal necessária para efectuar a neutralização é de 18,2 t/dia. Após neutralização e prensagem obtém-se uma fase viscosa constituída por gesso com cerca de 40% de humidade (61,8 t/dia) e uma fase líquida com 90% de A.F. a que corresponde um caudal mássico de açúcares de 312,0 t/dia (cerca de 2% de açúcares constituem as perdas ocorridas na unidade de recuperação do ácido e 10% as perdas na unidade de neutralização).

No Quadro 4.3, apresentamos o balanço mássico diário à unidade de neutralização dos substratos.

Quadro 4.3- Balanço mássico ao tanque de neutralização dos hidrolisados

Massa total de açúcares à entrada do tanque de neutralização	346,7	(t/dia)
Solução ácida enviada ao tanque de neutralização	27,6	(t/dia)
Massa de cal consumida na neutralização	18,2	(t/dia)
Massa de gesso com 40% de humidade produzido (CaSo4.2H20)	61,8	(t/dia)
Perdas de açúcares no tanque de neutraliz. e unidades de prensagem	34,4	(t/dia)
Massa de açúcares fermentescíveis à saída da unidade de neutraliz.	312,0	(t/dia)
Massa de água recuperada (reconcentração do ácido, prensagens e condensados)	500	(m ³ /dia)

Após neutralização, a solução rica em açúcares é enviada para o fermentador onde se mistura um meio de cultura constituído por bactérias de uma estirpe geneticamente modificada de *Zymomonas mobilis* e nutrientes.

Admitindo que durante a fermentação 5% de açúcares são utilizados no crescimento das bactérias e 7,5 % na produção de outros metabolitos, a massa total de açúcares disponível para a produção de etanol e dióxido de carbono será de 273 t/dia. (198,5 t/dia de glucose e 74,5 t/dia de pentoses).

Aplicando os coeficientes de conversão experimental para a fermentação fornecidos pela empresa Arkenol de 0,4702 g de etanol por grama de glucose (eficiência de 95%) e 0,4344 g de etanol por grama de pentoses (85% de eficiência), calcula-se o caudal mássico diário de etanol que alimenta a coluna de destilação e massa diária de dióxido de carbono produzida na unidade de fermentação que correspondem respectivamente a 125,7 t/dia de etanol e 120,3 t/dia de dióxido de carbono. O glicerol e outros metabolitos, assim como as pentoses não fermentadas, constituem o produto de fundo da coluna de destilação, são recirculadas para os fermentadores. A biomassa é recuperada por centrifugação á saída da unidade de fermentação (com cerca de 80% de humidade) e enviada de novo à unidade de fermentação de modo a manter uma concentração no mosto de fermentação de cerca de 100 kg de bactérias / tonelada de A.F..

Na coluna de destilação e desidratação do etanol (em coluna de peneiros moleculares) prevê-se que ocorram perdas de cerca de 1,5% de etanol. Nestas condições o caudal mássico de etanol produzido será de 123,8 t/dia a que corresponde um rendimento global processual de 350 kg de etanol/t de A. F e 131,7 kg de etanol/tonelada de material celulósico com 10% de humidade. Considerando a massa volúmica do etanol a 99,5% (789 kg/m^3) a produção de etanol (expressa em volume) será de $156,9 \text{ m}^3/\text{dia}$ ($6,5 \text{ m}^3/\text{h}$).

No Quadro 4.4 apresentamos o balanço mássico diário às unidades de fermentação, destilação e desidratação.

Quadro 4.4- Balanço mássico à unidade de fermentação, destilação e desidratação

Passo do processo	Glucose (t/dia)	Pentoses (t/dia)	Observações
Massa de açúcares Fermentescíveis no Substrato neutralizado	226,8	85,2	
Consumo de açúcares na produção de biomassa (5%)	11,3	4,3	
Consumo de açúcares na produção de outros metabolitos (7,5% do substrato remanescente)	17,0	6,4	
Massa de açúcares disponível para a produção de etanol e dióxido de carbono	198,5	74,5	
Taxa de conversão experimental em etanol	47,0	43,4	(1)
Produção de etanol	93,3	32,4	
Produção de dióxido de carbono	89,3	31,0	
Dióxido de carbono produzido na fermentação		120,3 (t/dia)	
Etanol produzido na fermentação		125,7 (t/dia)	
Perdas de etanol na destilação e desidratação (1,5%)		1,9 (t/dia)	
Etanol anidro produzido		123,8 (t/dia)	
Massa volúmica a 20 °C (etanol anidro)		789 Kg /m ³	
Volume de etanol anidro produzido		156,9 m³/dia	

Observações:

(1) – Taxas de conversão calculadas com base nos dados fornecidos pela Arkenol, que indica a conversão de 92% de glucose e 85% das pentoses, em relação ao rendimento teórico das respectivas reacções de fermentação.

As perdas de material na fase de descasque, corte, moagem e separação granulométrica, em conjunto com a massa de lenhina produzida na fase de hidrólise, constituem a alimentação de uma caldeira que se destina à produção de vapor para consumo na instalação (vapor saturado), e vapor sobreaquecido para a produção de energia eléctrica.

Os resíduos celulósicos produzidos na fase de preparação do material em conjunto com a lenhina produzida são cerca de 400 t/dia e contêm um teor de humidade entre 40% a 50%. Depois de secos até 20% de humidade, a massa diária de resíduos corresponde a cerca de 300 toneladas.

A caldeira foi projectada para queimar 12,0 t/h de resíduos com 20% de humidade e poder calorífico inferior, mínimo de 16022 kJ/kg. Os gases de combustão e as cinzas produzidas são respectivamente de 120 t/h e 60 kg/h. As cinzas produzidas são utilizadas como fertilizante em terrenos agrícolas e os gases de combustão após trocas de calor com água num evaporador, num sobreaquecedor e num economizador, são enviados para a unidade de tratamento de gases e lançados na atmosfera após reunirem os requisitos legais de qualidade para esse efeito. O Decreto – lei nº 178/2003, de 5 de Agosto, estabelece as limitações às emissões para a atmosfera dos poluentes de instalações de combustão, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva nº 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro.

O caudal de água de alimentação da caldeira é de 1500 m³/dia e estima-se uma produção de cerca de 63 t/hora de vapor. Cerca de 33 t/hora de vapor são consumidas no processo, sobretudo na unidade de destilação. Os restantes 30 t/h de vapor, após sobreaquecimento a 500°C e à pressão de 50 bar, constituem a alimentação da central de produção de energia eléctrica.

A central tem uma potência instalada de 5 MVA e um rendimento global de 28%, com um rendimento para a turbina de 75% e gerador 90%. A energia eléctrica produzida é de 5 000 kWh. (estimativa da Siemens).

O consumo de energia na instalação estima-se que seja de 0,5 MWh (500 kWh) e a restante é vendida para a rede pública (4500 kWh).

Nos quadros 4.5 e 4.6 apresentamos os balanços mássicos globais relativos aos consumos e produções da unidade processual.

Quadro 4.5- Balanço mássico anual aos consumos da instalação

Consumos anuais (Estimados)	Quantidade	Unidades
Material lenhocelulósico com 40% de humidade(pinho +eucalipto)	495000	t
Material lenhocelulósico com 10% de humidade (pinho +eucalipto)	309936	t
Acido Sulfúrico 72%	10000	t
Água (hidrólise e produção de vapor)	396000	m ³
Cal	6500	t
Nutrientes (MgSO ₄ ;(NH ₄) ₂ SO ₄ ; KH ₂ PO ₄)	3500	t
Bactérias (arranque da instalação)	31,2	t
Energia eléctrica	3960	MW
Vapor	261360	t

Quadro 4.6- Balanço mássico anual à produção da instalação

Produção anual da instalação	Quantidade	Unidades
Etanol 99,5 (v/v)	51777	m ³
Lenhina com 50% humidade	77880	t
Gesso com 40% de humidade	20394	t
Dióxido de carbono	39699	t
Biomassa (bactérias)	5148	t
Energia eléctrica	39600	MW
Vapor	498960	t

Os valores apresentados nos Quadros 4.5 e 4.6 indicam que são necessárias 495000 t/ano de madeira de pinheiro e eucalipto com um teor médio de 40% de humidade para produzir 51777 m³ de etanol.

No processo são ainda produzidos anualmente, 77880 toneladas de lenhina com 50% de humidade, 20394 toneladas de gesso com 40% de humidade, 39699 toneladas de dióxido de carbono, 5148 toneladas de bactérias, 39600 MW de energia eléctrica e 498960 toneladas de vapor saturado. A lenhina produzida é totalmente consumida na produção de vapor e energia eléctrica. O gesso resultante da fase de neutralização é utilizado como fertilizante de solos agrícolas.

O dióxido de carbono produzido é tratado e utilizado no circuito de incêndios da instalação, no laboratório e o restante comercializado em garrafas e contentores para os mesmos fins.

Cerca de 10% da energia eléctrica produzida é consumida no processo e a restante é vendida para a rede eléctrica pública.

Os consumos anuais da instalação são de 10000 toneladas de ácido sulfúrico, 6500 toneladas de cal, 3500 toneladas de nutrientes, 3960 MW de energia eléctrica, 261360 toneladas de vapor e 31,2 toneladas de bactérias no arranque da instalação.

O crescimento das bactérias no processo fermentativo (15,6 t/dia) permite manter ao longo do ano a sua concentração no fermentador e o excesso de produção (5148 t) será armazenado ou vendido.

4.3 Discussão de resultados

Os resultados obtidos indicam que a aplicação da tecnologia Arkenol aplicada a misturas compósitas de madeira de pinheiro e eucalipto permite obter um rendimento em etanol de 167 litros de etanol/tonelada de material celulósico com 10% de humidade (185,6 litros de etanol/t de material seco), a que corresponde um aumento de 80,7% na eficiência global do processo relativamente aos valores obtidos nos ensaios laboratoriais efectuados com o mesmo material (102,7 L/t de material seco).

A Arkenol indica rendimentos de 450 L de etanol/tonelada de material celulósico seco para uma unidade instalada em “Sacramento” Estados Unidos da América. As diferenças de rendimentos podem explicar-se pelo facto da Arkenol utilizar no processo materiais com uma composição média de 75% de celulose enquanto o conteúdo de celulose nos materiais utilizados no âmbito deste trabalho era de 38%.

Em resumo pode admitir-se que as principais vantagens associadas ao processo Arkenol resultam da redução significativa dos custos associados à recuperação do ácido e à valorização dos subprodutos processuais, eliminando-se deste modo os resíduos.

De acordo com a Arkenol o único efluente produzido é o efluente doméstico que descarrega para os colectores municipais.

5. Estudo da aplicação de etanol como aditivo de Gasolinas

5.1 Considerações Gerais

O álcool como combustível e aditivo de combustíveis constituiu um dos objectivos centrais deste trabalho. A partir da avaliação do consumo de gasolinas em Portugal (Quadro 5.1 e Figura 5.1) verificou-se que nos últimos cinco anos o maior consumo foi de gasolina sem chumbo com índice de octanas 95.

Tendo por objectivo avaliar os efeitos ambientais e a eventual necessidade de alterar as especificações actuais das gasolinas comercializadas em Portugal, quando aditivadas com álcool etílico foram determinadas algumas das principais características de uma gasolina não aditivada e aditivada com diferentes percentagens de etanol.

As amostras utilizadas e os métodos analíticos aplicados na quantificação das características analisadas foram os descritos em 5.2 (material e métodos).

Nos ensaios realizados foram aplicados os métodos normalizados recomendados nas especificações nacionais (Decreto lei nº 235/04 de 16 Dezembro Anexo I) para garantia da qualidade dos produtos petrolíferos nos consumidores.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Material

- Amostra de gasolina tratada e não aditivada, obtida por mistura em diferentes proporções de gasolinas com origem na unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), unidade de reformação catalítica (platforming) e destilação atmosférica, da Refinaria da Galp Energia em Sines.
- Amostras de gasolinas aditivadas com etanol 99,5 % (v/v), preparadas em laboratório por adição de etanol em percentagem de 2,5% (v/v), 5,0% (v/v) e 10,0% (v/v) a amostras da gasolina tratada não aditivada.

5.2.2 Métodos experimentais

Na caracterização das amostras de gasolinas não aditivadas e aditivadas com etanol foram realizados os ensaios analíticos seguintes:

Massa volúmica a 15°C, Pressão de vapor, Destilação ASTM, Índice de volatilidade, Compostos oxigenados totais, Etil-t-butil éter (ETBE), Metil-t-butil éter (MTBE), Etanol, Teor de oxigénio, número de octanas “Motor” e “Research”, emissões tóxicas totais, emissões de óxidos de azoto (NOx) e emissões de carbono orgânico volátil (VOC). No cálculo de emissões tóxicas, redução de emissões de óxidos de azoto (NOx) e carbono orgânico volátil (VOC) foi utilizada uma folha de cálculo cedida pela EPA. (Environment Protection American) ao laboratório da refinaria da Petrogal em Sines. Nos restantes ensaios foram aplicados métodos normalizados da A.S.T.M. (American Society for Testing and Material Standards) e E.N. (European Norms).

5.2.2.1 Massa volúmica a 15 °C

Na determinação da massa volúmica ou densidade relativa foi utilizado o método AS.T.M. D4052. É com base no valor desta característica a 15 °C que são efectuadas todas as compras, vendas, importações e exportações de produtos petrolíferos aditivados ou não aditivados.

O conhecimento da massa volúmica a 15 °C é igualmente importante na determinação do volume máximo de combustível que pode ser transportado por veículo cisterna.

5.2.2.2 Pressão de vapor

Pressão exercida pelo vapor produzido pelo combustível à temperatura de 37,8 °C quando em equilíbrio com a fase líquida num recipiente fechado de dimensões bem definidas.

Neste ensaio foi aplicada a norma Europeia EN 13016 (Determinação da pressão de vapor absoluta em produtos liquefeitos derivados do petróleo. O valor desta característica permite-nos estimar a presença de maiores ou menores percentagens de hidrocarbonetos com cinco ou menos átomos de carbono no combustível.

A pressão de vapor é igualmente uma característica que permite estimar as maiores ou menores perdas de combustível que ocorrem nos postos de abastecimento e durante a carga de veículos cisterna e representa uma das variáveis a considerar no cálculo do índice de volatilidade e carbono orgânico volátil.

5.2.2.3 Destilação ASTM

Neste ensaio foi aplicado o método A.S.T.M. D86, que consiste na determinação dos intervalos das temperaturas de ebulição (volatilidade) à pressão atmosférica das famílias de hidrocarbonetos e outros compostos miscíveis eventualmente presentes em gasolinas, petróleos ou gasóleos. Nas condições de destilação impostas pelo método os resultados obtidos são equivalentes aos obtidos numa coluna de fraccionamento de um (1) prato teórico.

Neste ensaio define-se ponto inicial e ponto final da destilação do modo seguinte:

Ponto inicial da destilação (IBP- “Initial Boiling Point”) – Temperatura corrigida para a pressão atmosférica no instante em que a primeira gota de condensado surge no final do tubo de condensação.

Ponto final da destilação (EP - “End Point”) – Temperatura máxima lida durante o ensaio após correcção para a pressão atmosférica normal (760 mmHg).

Define-se ainda percentagem de recuperado como o volume de condensado observado na proveta de recolha expresso em percentagem de volume de amostra com leitura simultânea da temperatura.

A percentagem de evaporado é o somatório da percentagem de recuperado com a percentagem de perdas. As percentagens de evaporado a temperaturas previamente definidas permitem calcular o índice de volatilidade da mistura e efectuar uma estimativa das diferentes famílias de hidrocarbonetos que constituem a amostra (parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos).

O resíduo permite-nos estimar a quantidade de material carbonoso que o produto pode originar após combustão.

5.2.2.4 Índice de volatilidade

O índice de volatilidade é um valor adimensional indicativo da maior ou menor volatilidade do produto e consequentemente das maiores ou menores perdas de produto que ocorrem na armazenagem e transporte, e das quantidades de gases que se formam durante a combustão. O valor do índice de volatilidade do combustível é calculado com base no valor da pressão de vapor e na percentagem de evaporado a 70°C expresso em percentagem volume. A expressão definida por organismos normalizados (ASTM, ISO, EN) para este cálculo é a seguinte:

$$[IV = 10 \times \text{pressão vapor} + 7 \times \text{evaporado a } 70^{\circ}\text{C \% (v/v)}]$$

5.2.2.5 Compostos oxigenados totais, etil-t-butil éter (ETBE), metil-t-butil éter (MTBE), etanol e teor de oxigénio

Este ensaio foi efectuado por cromatografia em fase gasosa de acordo com o descrito na norma EN 13132. Esta norma permite a identificação e quantificação de todos os compostos (presentes em combustíveis líquidos) que contenham oxigénio na sua estrutura molecular e a quantificação do oxigénio total presente nesses compostos.

A presença de compostos oxigenados nos combustíveis líquidos é fundamental para garantir a combustão durante a sua utilização nos veículos motorizados.

5.2.2.6 Numero de octanas (RON e MON)

Na determinação do número de octanas (também designado por índice de octanas) em gasolinas aplicam-se os métodos ASTM D 2699 (Research Octane Number) e o ASTM D 2700 (Motor Octane Number). Os dois métodos consistem na medida da capacidade de detonação do combustível em ensaio quando no interior de recipiente cilíndrico é submetido a taxas de compressão variáveis.

O resultado do ensaio resulta do enquadramento do valor de detonação da amostra quando comparado com os obtidos com padrões de número de octanas 0 (n-heptano) e 120 (Isooctano).

As diferentes condições analíticas em que as amostras são testadas originam valores diferentes para os dois ensaios (menor severidade no ensaio Motor) e estão na origem das duas designações que lhe são atribuídas.

Em geral utiliza-se a média dos valores obtidos em cada um dos ensaios para avaliar o nível de desempenho do combustível (performance) durante a sua utilização.

5.2.2.7 Emissões tóxicas totais, emissões de óxidos de azoto (NO_x) e emissões de carbono orgânico volátil (VOC)

As determinações de emissões tóxicas, redução de emissões de óxidos de azoto (NO_x) e carbono orgânico volátil (VOC), foram efectuadas com base na composição em Benzeno, enxofre total, teor de oxigénio, compostos aromáticos totais, teor em olefinas, pressão de vapor e evaporado a 90 °C e 150° C (destilação).

Quadro 5.1-Evolução do consumo de gasolinas em Portugal

Ano	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Gasolina Super (adit.)	1499840	1354733	1225802	472462	629806	493318	379877	244740	139709	32772	6118
Gasolina S/Pb 98	457946	472516	523038	651132	684938	680198	631747	647316	565666	483774	368896
Gasolina S/Pb 95	581261	750140	870386	1135950	1362765	1487358	1723477	1780920	1860884	1889378	1862396
Total (m3)	253904	2577389	2619228	2259545	2677510	2660876	2735101	2672976	2566260	2405925	2237410

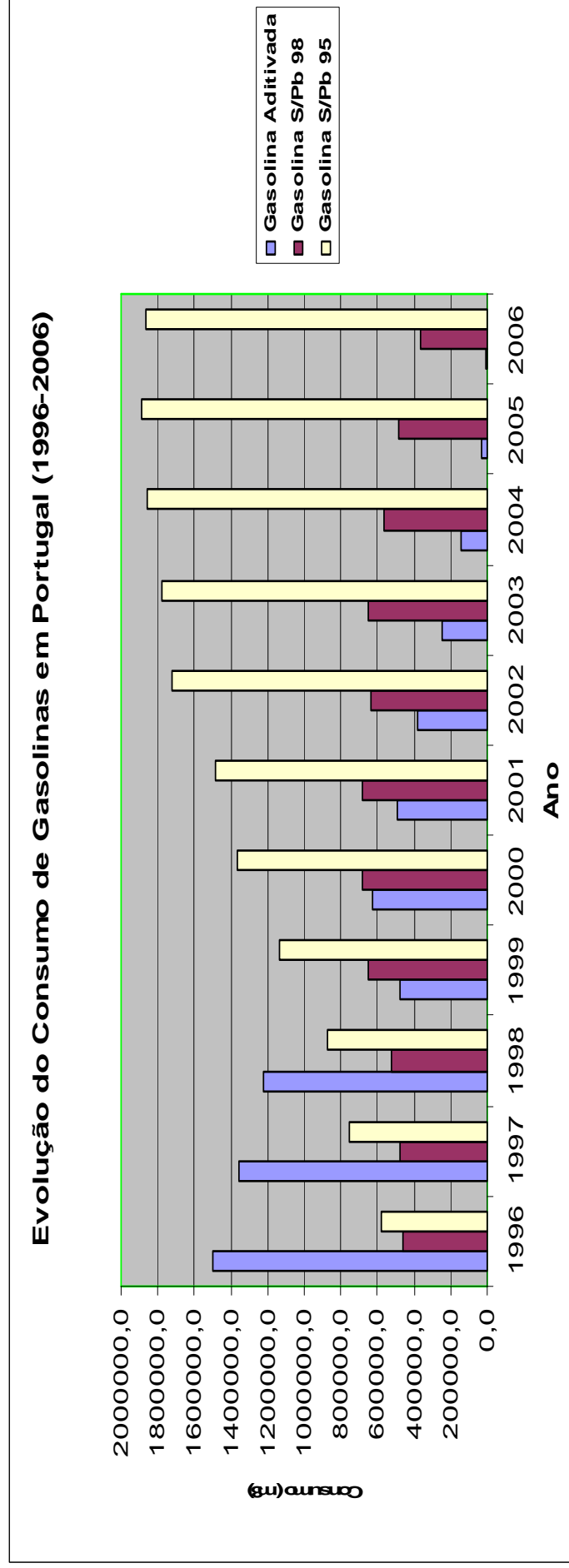


Fig 5.1-Representação gráfica do consumo de gasolinas em Portugal no período 1996 -2006

5.3 Apresentação de resultados

Os resultados dos ensaios realizados nos laboratórios da GalpEnergia e Companhia Logística de Combustíveis nas amostras de gasolina não aditivada e aditivada com etanol nas proporções de 2,5% (v/v), 5,0% (v/v) e 10,0% (v/v) foram os que apresentamos nos Quadros 5.2 e 5.3 e Figura 5.2.

Quadro:5.2- Principais características da gasolina não aditivada e aditivada com diferentes percentagens de álcool etílico a 99,5% (v/v)

Característica	Gasolina não Aditivada	Gasolina aditivada com 2,5% de etanol	Gasolina aditivada com 5,0% de etanol	Gasolina aditivada com 10,0% de etanol	Método	Unidades
Massa Volúmica a 15 °C	738,5	740,1	741,2	743,6	ASTM D 4052	Kg/m ³
Tensão de Vapor a 37,8 °C	79,0	83,7	83,6	83,6	EN 13016	kPa
Índice de Volatilidade	1061	1065	1087	1136	Cálculo	
Compostos Oxigenados	<0,10	2,3	4,6	9,9	EN 13132	%(v/v)
MTBE	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	EN 13132	%(m/m)
ETBE	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	EN 13132	%(m/m)
Etanol	<0,10	2,5	4,9	10,6	EN 13132	%(m/m)
Teor de Oxigénio	<0,05	0,86	1,70	3,67	EN 13132	%(m/m)
RON	92,0	92,3	92,7	93,8	ASTM D 2699	
MON	82,0	82,0	82,3	83,0	ASTM D 2700	
Evaporado a 70 °C	29,2	32,5	36,4	42,9	ASTM D 86	%(v/v)
Evaporado a 100 °C	50,8	52,4	53,4	57,8	ASTM D 86	%(v/v)
Evaporado a 150 °C	88,5	88,4	88,5	89,6	ASTM D 86	%(v/v)
Temperatura no ponto final da destilação	179,6	177,6	179,5	177,6	ASTM D 86	°C
Redução de Emissões Tóxicas	17,7	16,1	14,4	17,5	Cálculo	%(v/v)
Redução de Emissões NOX	6,5	9,0	9,8	10,2	Cálculo	%(v/v)
Redução de Emissões VOC	7,0	6,1	6,5	8,3	Cálculo	%(v/v)

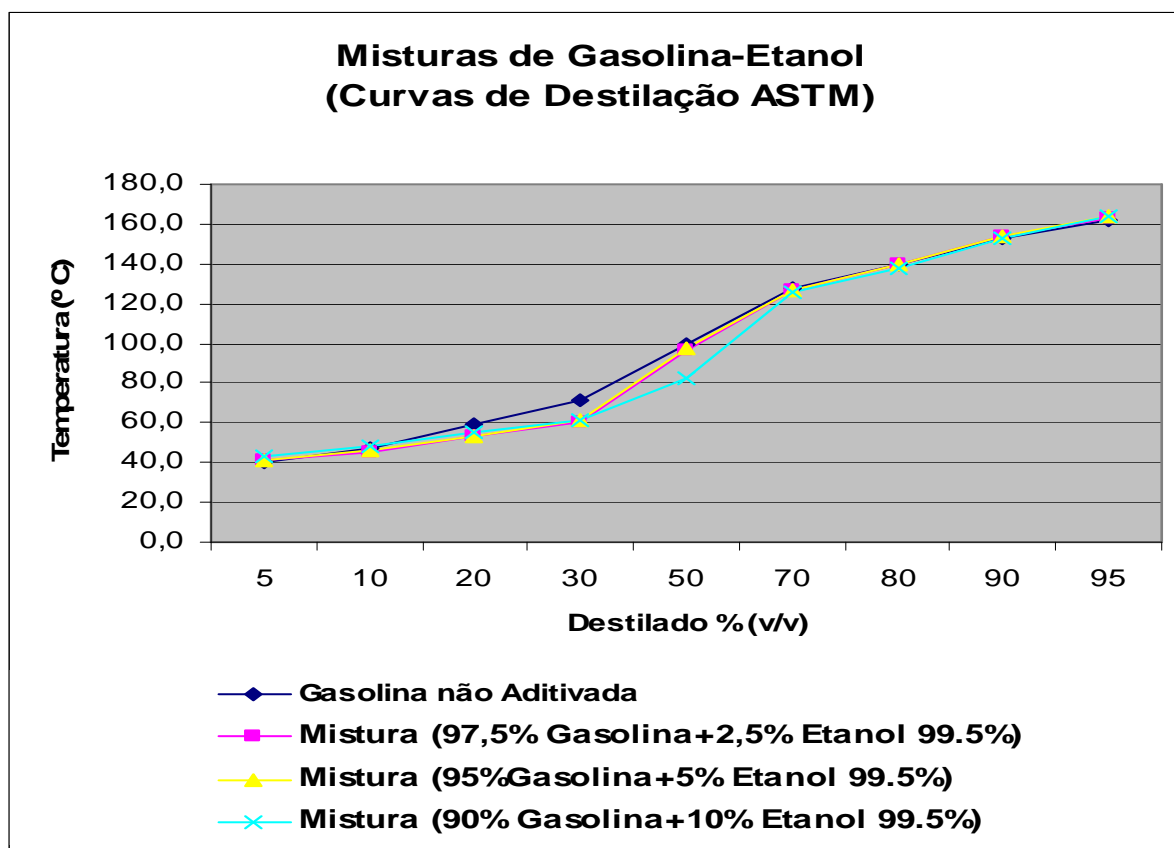


Fig. 5.2- Curvas de destilação de gasolina Eurosuper não aditivada e aditivada com etanol

5.3.1 Discussão de resultados

Os dados apresentados nos quadro 5.1 e Figura 5.1 indicam-nos que o consumo médio de gasolinas nos últimos cinco anos (2002-2006) foi de 2523535 m³ dos quais 1823411 m³ foram de gasolina sem chumbo 95 o que representa 70% do consumo total de gasolinas em Portugal. Estes dados permitem-nos desde logo recomendar que a gasolina a aditar prioritariamente com etanol deverá ser a gasolina sem chumbo com número de octanas 95.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados (Quadro 5.2, Quadro 5.3 e Figura 5.2) indicam-nos o seguinte:

A característica “Massa volúmica a 15 °C” das gasolinas sofre um aumento proporcional ao volume de álcool adicionado. Os valores obtidos nas misturas, com 2,5%; 5,0% e 10,0 % de álcool, partindo de uma gasolina com 738,5 kg/m³ foram respectivamente, de 740,1 kg/m³, 741,2 kg/m³ e 743,6 kg/m³ encontrando-se dentro dos valores especificados para a massa volúmica (720kg/m³ a 775kg/m³). A massa volúmica a 15° C do álcool etílico utilizado nas misturas era 787 kg /m³.

5. Estudo da aplicação de etanol como aditivo de gasolinas em Portugal

Na característica pressão de vapor verifica-se um aumento de cerca de 4,6 kPa com a adição das diferentes percentagens de etanol, ou seja, obtiveram-se valores de 83,6 kPa e 83,7 kPa independentemente das percentagens de etanol adicionado. Os valores máximos e mínimos especificados para esta característica nas gasolinas diferem de acordo com o período do ano: No período compreendido entre 1 de Maio e 30 de Setembro o valor mínimo é de 45 kPa e o valor máximo de 60 kPa. Entre os meses de Outubro a Abril o valor mínimo é 60 kPa e o máximo 90 kPa sendo neste período aceites estes limites com a condição do índice de volatilidade não ser superior a 1150 unidades. O valor obtido com a adição de etanol (83,6 kPa) encontra-se neste caso próximo do limite máximo permitido para o período de Outubro a Abril.

A comparação das curvas de destilação obtidas com as misturas de gasolina não aditivada e aditivada com 2,5%, 5,0% e 10,0% de etanol (Fig.5.2), sugerem que, apenas para percentagens de destilado próximas da temperatura de ebulição do álcool (cerca de 50% de destilado) se verificam pequenos desvios na curva de destilação, com aumentos consequentes das percentagens de destilado entre os 70 °C e os 100 °C. Os valores especificados para a percentagem de evaporado a 70° C são diferentes de acordo com o período do ano. Entre 1 de Maio e 30 de Setembro o valor mínimo é 20% e o máximo 48%. No período entre 1 de Outubro e 30 e de Abril o valor mínimo especificado é 22% e o máximo 50%. As percentagens de evaporado especificadas para as temperaturas de 100 °C são as mesmas durante todo o ano e correspondem respectivamente ao valor mínimo de 46% e máximo 71%. Para a temperatura de 150 °C apenas se encontra especificado um valor mínimo de 75%. A temperatura correspondente ao ponto final da destilação também se encontra especificada e não pode ultrapassar 210 °C.

Como consequência do aumento da pressão de vapor e percentagens de destilado à temperatura de 70 °C, o índice de volatilidade, calculado através da equação: $[IV = 10 \times \text{pressão vapor} + 7 \times \text{evaporado a } 70^\circ \text{C } \%(v/v)]$, também aumenta. Os valores obtidos para a gasolina não aditivada e aditivada com 2,5%, 5,0% e 10,0% de etanol foram respectivamente de 1061, 1065, 1087 e 1136. Para esta característica o valor especificado é de 1150 unidades e aplica-se apenas nos meses de Outubro e Abril, estando todos os valores dentro do limite permitido.

5. Estudo da aplicação de etanol como aditivo de gasolinas em Portugal

Nos ensaios realizados com gasolina aditivada com 2,5%, 5,0% e 10,0% de etanol os teores de oxigénio obtidos (expressos em % m/m) foram respectivamente de 0,86%, 1,70% e 3,67% verificando-se um aumento do teor em oxigénio na mistura. Considerando o valor especificado máximo de 2,7%, verificou-se que a adição de 10,0% de etanol ultrapassou o limite máximo permitido

Quanto às características de detonação “RON” (em condições controladas) verificou-se que o aumento do número de octanas foi respectivamente de 0,3, 0,4 e 0,8 unidades por adição de 2,5%, 5,0% e 10,0% de etanol. Os valores obtidos para a gasolina não aditivada e aditivada foram respectivamente 92,0, 92,3, 92,7 e 93,8. Estes valores estão ligeiramente abaixo dos valores mínimos especificados para as gasolinas comerciais. Na gasolina EuroSuper o valor mínimo especificado é de 95 unidades e na gasolina Super plus é 98 unidades.

No ensaio designado por “MON” verificou um aumento do número de octanas a partir da adição de 5,0% de etanol. O aumento obtido foi de 0,3 unidades e 0,7 unidades para percentagens de etanol de 5,0% e 10,0% de etanol, respectivamente. Os resultados obtidos para a gasolina não aditivada e aditivada foram, respectivamente, de 82,0, 82,0, 82,3 e 83,0. O valor especificado depende igualmente da gasolina e o valor mínimo de 85 unidades é o aceite para a gasolina Euro Super. Na gasolina Super plus o valor mínimo é de 87 unidades, verificando-se, portanto que com a adição de etanol o MON obtido apresentou em todos os casos valores inferiores ao valor mínimo especificado.

Os resultados obtidos no cálculo das reduções das emissões tóxicas totais (expressos em %v/v) para a gasolina não aditivada e aditivada foram respectivamente de 17,7, 16,1, 14,4 e 17,5. No cálculo da redução de emissões de óxidos de azoto e carbono orgânico volátil os resultados para a gasolina não aditivada e aditivada foram 6,5%, 9,0%, 9,8% e 10,2% para as emissões de “NOX” e 7,0, 6,1, 6,5, e 8,3 para emissões de “VOC”. Para estas duas características não existem valores legalmente especificados.

Os resultados experimentais obtidos permitem afirmar que com a adição de etanol se verifica um aumento das percentagens de redução dos óxidos de azoto enquanto os valores obtidos para as reduções tóxicas e carbono orgânico total não são conclusivos.

6. Análise financeira do projecto

6.1 Descrição genérica sobre o projecto e planeamento

Em termos genéricos, investir corresponde a trocar a possibilidade de satisfação imediata e segura, traduzida num certo consumo, pela satisfação diferida instantânea ou prolongada, traduzida num consumo superior ou de melhor qualidade. Sendo desde sempre o espírito que nos motivou a desenvolver este trabalho, não poderíamos deixar de avaliar se, além de parecer uma “boa iniciativa”, a solução apresentada é ou não financeiramente viável.

Em sentido estritamente financeiro, investimento é qualquer aplicação de capitais a prazo. Neste projecto definiu-se um período de 20 anos como tempo máximo para recuperação do capital investido.

Em sentido económico, técnico e financeiro, é investimento, não apenas a criação ou aquisição de activos fixos por uma empresa, mas toda a operação que tenha por objectivo adquirir ou criar meios a serem utilizados permanentemente pela empresa, durante um período mais ou menos longo.

Em termos financeiros os projectos ligados à produção de biocombustíveis líquidos a partir de biomassa, são muito frequentemente, projectos sem receitas financeiras significativas ou aparentes e, aquelas que são aparentes são também muito frequentemente insuficientes.

Ao passarmos à Análise Social de Custos Benefícios, podemos afirmar que, passar a preços de referência os preços das principais entradas “ *inputs*”, e saídas” *outputs*”, quando mensuráveis, não apresenta, normalmente dificuldades de maior. Todavia, traduzir monetariamente alguns dos benefícios induzidos pelo projecto, particularmente os seus benefícios intangíveis, apresenta as maiores dificuldades. Designadamente, quando, e se, os benefícios do projecto se referem à redução de impactes ambientais, com uma contribuição efectiva para a melhoria do ambiente e saúde pública e, poupanças económicas resultantes da redução da nossa dependência de combustíveis fósseis.

A avaliação financeira de um projecto envolve um conjunto significativo de acções, entre as quais, se destacam: a identificação do projecto, a formulação, avaliação e decisão.

No âmbito deste projecto, a fase de identificação, consistiu na identificação das potencialidades dos resíduos florestais e agrícolas, os primeiros resultantes das podas e desbaste da população de pinheiros e eucaliptos existentes num raio de 50,0 km em relação ao local da instalação e, os segundos, resultantes de excessos pontuais de cascas e polpa de peras e maçãs resultantes de uma unidade de produção de sumos das frutas existente nas proximidades do local de instalação da empresa.

Devido aos baixos rendimentos no processo de fermentação das misturas de materiais celulósicos de origem florestal com os materiais de origem agrícola, entendemos ser mais correcto não os incluir na análise financeira do projecto.

A formulação deste projecto consistiu num estudo prévio das diferentes alternativas técnicas e de mercado para alcançar os objectivos pretendidos. Entre as alternativas técnicas identificadas destacamos as seguintes:

- A análise aos diferentes processos de valorização de resíduos, face á qualidade e quantidade de resíduos de pinheiro e eucalipto teoricamente disponíveis.
- Identificação de locais com fácil acesso e, com as condições necessárias para satisfazer os requisitos da instalação, na recepção de matéria-prima, reagentes químicos e água, permitindo assim, obter custos de fornecimento mais reduzidos.

Paralelamente, foram sendo desenvolvidos, estudos laboratoriais para caracterizar os resíduos disponíveis, nomeadamente quanto aos seus teores de humidade, cinzas e teores em açúcares. Ainda nesta fase, foram igualmente equacionadas e estudadas as soluções possíveis para o transporte dos resíduos para a instalação (comboio, transporte rodoviário da empresa ou dos fornecedores de resíduos, contratos de aluguer etc.), e efectuadas consultas a fornecedores de material, de equipamento e de mão-de-obra.

Por último foi efectuado um inquérito á população local e aos seus representantes da Câmara Municipal de Leiria, com a finalidade de avaliar a sua opinião sobre a instalação no local de uma industria com as características da proposta.

Após constatação de que, a maioria da população, considerava que a instalação de novas empresas na região eram essenciais para o seu desenvolvimento e, para adsorver alguma mão obra qualificada que se encontra desempregada, ficou escolhido o local.

Atendendo à finalidade deste trabalho e, considerando que todos os equipamentos e acessórios são fornecidos e instalados pela empresa licenciadora do projecto (Arkenol), o custo de equipamentos e acessórios foi estimado com base na informação da Arkenol que indicou como estimativa o valor de 1738 €/m³ da capacidade anual a instalar. Este valor não inclui o investimento a efectuar na aquisição da caldeira, turbina e gerador e equipamentos de permuta de calor associados ao sector de produção de energia eléctrica e tratamento de gases.

Definida a tecnologia a adoptar, passamos á fase de identificação das primeiras entradas “inputs” de investimento. Esta fase consistiu na definição dos terrenos a utilizar para instalação ou construção dos equipamentos seleccionados, condutas de água e esgotos, reservatórios, vedações, caminhos e estradas, construção de edifícios e armazéns, fundações para instalação dos diferentes órgãos e máquinas, ligações eléctricas, telefone, gás, veículos e outro material de transporte, equipamento administrativo e social e todos os outros materiais e acessórios considerados imprescindíveis ao desenvolvimento do projecto.

Concluídos os estudos técnicos, passou-se ao estudo de arquitectura do projecto com base nos dados existentes, incluindo os diferentes projectos das diferentes especialidades (electricidade, águas, esgotos, ar condicionado etc.).

Terminadas as fases do estudo de arquitectura do projecto, com particular destaque para a fase de estudo prévio, foram estabelecidas estimativas para os custos globais da obra que, serviram de base, à elaboração da relação de custos de investimentos que apresentamos no Quadro 6.1

O projecto de execução será elaborado a partir do estudo prévio em conjunto com o programa de concurso e caderno de encargos para adjudicação da empreitada ou execução dos trabalhos necessários. O estudo prévio incluirá todas as peças escritas e desenhadas das diferentes infra-estruturas, edifícios e construções e, será elaborado após a decisão de implementar ou não o projecto.

Embora não possuam natureza técnica, os produtos químicos imprescindíveis ao sistema de tratamento da água e unidade fabril, o pessoal e encargos sociais, o fornecimento de serviços por terceiros, a formação do pessoal, os serviços administrativos e de conservação, a manutenção e outros serviços e produtos necessários ao bom funcionamento da empresa, constituem uma parte importante dos custos associados ao projecto que são considerados na análise financeira.

Os custos dos serviços e produtos anteriormente descritos, que constituam custos de exploração foram igualmente objecto de um estudo rigoroso em função das necessidades anuais previstas.

Os custos associados aos produtos químicos resultam principalmente dos preços do ácido sulfúrico, da cal (carbonato ou óxido de cálcio), nutrientes e bactérias de fermentação.

Os custos com pessoal e respectivos encargos sociais dependem apenas do regime de funcionamento diário da empresa que, neste caso, se considera importante que seja de 24 h/dia (excepto pessoal administrativo). Este regime de funcionamento, obriga à aprovação de um horário para turnos de 8 horas, com custos adicionais associados ao subsidio de turnos, a uma remuneração adicional aos domingos e feriados e á existência de um numero suplementar de trabalhadores para efectuarem a substituição dos seus colegas, quando, em dia de folga, férias e ausência por motivos de saúde.

Conhecidos os custos referentes aos investimentos e á exploração do projecto estão reunidas as condições mínimas para efectuar a avaliação da viabilidade do projecto.

6.1.1 Elementos base do projecto, principais equipamentos, matéria-prima e consumíveis

6.1.1.1 Local da instalação da unidade industrial

A unidade industrial será instalada em Leiria e irá ocupar uma área de 5 hectares, sendo 2 hectares, uma área coberta destinada ao armazenamento dos resíduos florestais e agrícolas.

6.1.1.2. Horizonte do projecto

Foi adoptado um horizonte de projecto de 20 anos, prevendo-se o ano de 2008 para o arranque em condições de estabilidade do processo e o ano de 2028 como ano horizonte.

Durante o referido período não se prevê a necessidade de efectuar novos investimentos. Após esse período, será efectuado um estudo das condições de operacionalidade e segurança dos diferentes equipamentos para avaliarmos a viabilidade do prolongamento do seu tempo de vida e eventuais necessidades de novos investimentos.

6.1.1.3 Produção de energia eléctrica

Estima-se que a energia eléctrica produzida seja de 5,0 MWh, a partir da queima da lenhina resultante do processo de hidrólise e resíduos da fase de preparação do material.

Na caldeira é produzido o vapor necessário para a instalação e para a produção de energia eléctrica.

Na análise económica os custos associados à produção de vapor e energia não incluem o custo da matéria-prima

6.1.1.4 Água do processo

A água do processo terá origem em furos da empresa e, sempre que seja insuficiente, o projecto prevê que a alimentação de água possa ser efectuada a partir da rede municipal. A instalação será projectada para que cerca de 30% (v/v) da água utilizada diariamente seja recuperada e reutilizada no processo.

As águas processuais são recolhidas na estação de tratamento de águas e após tratamento físico-químico (sempre que necessário) são de novo bombeadas para os tanques de águas tratadas do processo.

Nos tanques de recepção de águas da estação de tratamento efectua-se a caracterização físico-química da água e de acordo com o recomendado pelo fabricante dos equipamentos, será efectuado o seu tratamento de modo a satisfazer os requisitos de qualidade necessários.

Para a eliminação de alguns sólidos serão instalados quatro filtros a montante do sistema de acerto e controlo de pH, sendo dois de areia e dois (funcionam por osmose) contendo resinas para eliminar a dureza e parte da alcalinidade. Estes filtros destinam-se essencialmente ao tratamento das águas dos furos, todavia se necessário podem ser utilizados para tratar as águas processuais.

6.1.1.5 Ácido sulfúrico concentrado e cal

Na fase de arranque da instalação o ácido sulfúrico e carbonato de cálcio serão fornecidos pela empresa alemã Bayer.

Prevendo-se uma recuperação de cerca de 95% do ácido utilizado na fase de arranque, as necessidades diárias de ácido serão colmatadas por uma firma portuguesa.

A cal continuará a ser fornecida pela empresa Bayer até que uma firma portuguesa reúna as condições para efectuar esse fornecimento com um produto de qualidade aceitável e a um preço acessível.

6.1.1.6 Equipamentos e acessórios

Todo o equipamento para recepção e preparação dos resíduos, silos de armazenagem, caldeira, grelhas, equipamento para alimentação da caldeira incluindo a torre de refrigeração e de tratamento de águas, economizador, evaporador e sobreaquecedor, compressores de ar e unidade de tratamento de águas, economizador, evaporador e sobreaquecedor, compressores de ar e gases de combustão, tratamento de gases e recolha de cinzas, produção de energia -

-elétrica (turbina e gerador), bombas, equipamento para fornecimento de energia elétrica à rede interna, reservatórios para armazenamento de ácido sulfúrico, reservatórios de águas processuais, silos para armazenagem de cal, moinhos para redução da madeira a serradura, unidade de secagem por ar quente, reactores de pré-hidrólise e hidrólise, evaporador de triplo efeito, coluna cromatográfica para separação do ácido, tanques para recepção da lenhina, prensas, reservatórios de neutralização, reservatório para armazenagem de gesso, fermentadores, colunas de destilação e unidades de recolha e armazenagem de dióxido de carbono, bactérias e etanol e restante equipamento e acessórios, serão de acordo com o caderno de encargos a fornecer pelas empresas seleccionadas para fornecimento dos equipamentos principais.

As instalações e testes de arranque dos diversos equipamentos serão efectuados pelas empresas seleccionadas como fornecedores e pelo responsável da obra (construtor da obra) sob supervisão da empresa licenciadora do projecto, a quem caberá de igual modo efectuar o arranque da instalação e formar os futuros operadores da unidade.

6.2 Instalações complementares

6.2.1 Arranjo do perímetro da instalação

O acesso à instalação será feito por estrada em asfalto, sendo os arruamentos interiores cobertos com betuminoso, de modo a evitar o desenvolvimento de vegetação rasteira e evitar alguma poeira resultante do pavimento.

Todo o recinto será vedado com rede de malha metálica com 2,5 m de altura, sendo o acesso efectuado por um portão em ferro com igual altura e 5,0 metros de largura.

No interior da instalação será plantada uma cortina arbórea, de modo a efectuar a integração paisagística das instalações.

6.2.2 Portaria

A portaria será um edifício com uma área de 30 m² a construir junto ao portão frente á qual será instalada a báscula para pesagem dos camiões.

6.2.3 Telheiro para armazenagem de resíduos

O telheiro para armazenagem da biomassa que alimenta a unidade de redução dos resíduos a serradura terá uma área de 2000m².

6.2.4 Edifício de exploração

O edifício de exploração terá uma área de 500 m² e situar-se-á em anexo á unidade fabril.

Este edifício será dividido em compartimentos, onde será instalada a sala de controlo, o laboratório, a cantina, sala de reuniões, recepção de visitas, gabinetes para os responsáveis pela unidade, serviços administrativos, sanitários com duches para o pessoal masculino e feminino e uma pequena sala para formação do pessoal.

6.2.5. Armazém de produtos químicos

O armazém de produtos químicos com uma área de 40 m² será o local de armazenagem de todos os produtos químicos consumidos no laboratório e tratamento de águas e será também o local de armazenagem do material de segurança de reserva.

Os produtos químicos são armazenados numa área onde existirá uma caleira cuja finalidade é recolher e enviar para esgoto após diluição, ou para tratamento, eventuais derrames de produtos.

6.2.6 Edifício da manutenção

Será um edifício com uma área de 60 m² com telheiro onde serão desenvolvidos todos os trabalhos de manutenção e reparação de equipamentos, calibração de analisadores e outros serviços de apoio mecânico e instrumental á unidade de exploração.

6.3 Utilidades

6.3.1 Fornecimento de ar á instalação

O fornecimento de ar de instrumentos para todo o equipamento pneumático (bombas, válvulas, e restante equipamento) será efectuado a partir de dois compressores, um a diesel e outro eléctrico a instalar num edifício próprio com uma área de 25 m² situado em anexo ao edifício de instalação da turbina e gerador. Os compressores funcionam alternativamente (excepto quando falta a energia eléctrica) e estão equipados com filtros de poeiras e controlo da humidade na admissão e compressão.

A admissão do ar atmosférico é efectuada para um reservatório com enchimento de alumina para adsorção da humidade presente e equipado com um sistema de medida do ponto de orvalho para o seu controlo.

6.3.2 Abastecimento de água aos edifícios

O abastecimento de água para consumo humano será efectuado a partir da rede de distribuição de água á população da responsabilidade da Câmara Municipal de Leiria.

6.3.3 Águas residuais

As águas residuais provenientes das instalações sanitárias são conduzidas para a rede pública de águas residuais.

As águas eventualmente contaminadas ou contaminadas são enviadas para a estação de tratamento de águas e reenviadas para o processo.

Os sólidos e resíduos resultantes da estação de tratamento de águas são entregues a empresas licenciadas na recolha e tratamento de resíduos industriais perigosos.

6.3.4 Instalações eléctricas

A alimentação eléctrica á instalação será efectuada a partir de um posto de transformação a instalar no interior da instalação e a distribuição pelos diferentes sectores será efectuada em função das necessidades e exigências dos equipamentos.

A iluminação do recinto será efectuada pela colocação de diversos postos de iluminação em locais que permitam uma boa visibilidade.

6.3 5 Segurança de pessoal e equipamento

Em todos os edifícios e junto a equipamentos eléctricos serão instaladas caixas com material para primeiros socorros e extintores com pó adequado ás características do material que possa incendiar-se.

Junto aos armazéns, edifícios e ao longo de todo o perímetro da instalação, existirão bocas-de-incêndio e caixas equipadas com mangueiras, de modo a permitir combater qualquer foco de incêndio no interior ou nas proximidades da unidade.

A alimentação de água ás bocas-de-incêndio é efectuada sobre pressão de cerca de 15 kg/cm² a partir de duas bombas que arrancam automaticamente quando a pressão na linha de água de incêndio baixa.

A vigilância do perímetro da instalação é assegurada 24 h/dia através de um sistema de intrusão que acciona o registo das imagens transmitidas por quatro câmaras colocadas em pontos estratégicos da instalação.

6.3.6 Saúde e higiene

Anexo á portaria será construído um edifício com uma área de 70 m² destinado á prestação de primeiros socorros aos trabalhadores da empresa e a inspecções periódicas aos trabalhadores.

Um enfermeiro de serviço durante as 24 horas de funcionamento da empresa assegurará os serviços de emergência que sejam necessários. O médico do trabalho deslocar-se-á, no mínimo dois dias por semana à instalação. Fora deste período os acidentados serão conduzidos ao hospital de Leiria ou Coimbra.

6.4 Critérios de avaliação de projectos

Existem dois procedimentos alternativos para a tomada de decisão no contexto de avaliação de projectos: a tomada de decisão em termos “Cash-Flow” absolutos e em termos de “Cash-Flow” relativos.

Quando a tomada de decisão se faz em termos de implementar o projecto "versus" não implementar o projecto, compara-se o “Cash-Flow” do projecto com um “Cash-Flow” nulo, pelo que o “Cash-Flow” do projecto é tomado em termos absolutos.

O “Cash-Flow” de um projecto é o saldo entre os seus benefícios e custos que geram movimentos físicos de dinheiro em determinado período. Estão, assim, excluídos os custos fixos de equipamento - as amortizações - pois são um mecanismo de afectação temporal de custos de investimento. Mas, como contrapartida, incluem-se no seu cálculo as saídas de dinheiro por compra de activos, isto é, o investimento (Abecassis, 2004).

Os critérios de rentabilidade que assentam em métodos de actualização, isto é, que consideram o factor tempo são os seguintes:

6.4.1 Valor actualizado líquido (VAL)

Este critério traduz-se no cálculo do somatório dos “Cash-flow” anuais, actualizados à taxa escolhida e deduzido do montante dos custos de investimento, actualizados à mesma taxa. Este critério é particularmente aconselhado quando é necessário optar por um projecto entre vários, com níveis de investimento semelhantes, e se conhece a taxa de juro de mercado.

$$VAL = \sum_{k=0}^n \frac{R_k - C_k - I_k}{(1+i)^K} \quad \Leftrightarrow \quad VAL = \sum_{k=0}^n \frac{Cash - flow \text{ Líquido}}{(1+i)^K}$$

Um projecto é rentável quando o valor líquido actual é positivo à taxa de actualização escolhida. Todos os projectos com $VAL > 0$ são implementáveis e todos os projectos com $VAL < 0$ são rejeitados.

6.4.2 Taxa Interna de Rentabilidade (TIR)

Com esta variável pretende-se determinar a taxa de actualização que permite igualar o valor actual do somatório dos “Cash-flow” de exploração ao valor actual do somatório dos investimentos, ou seja, o valor de i (taxa de actualização) que torne o VAL nulo.

A Taxa interna de rentabilidade e o Valor actualizado líquido são critérios complementares. Um projecto terá tanto maior VAL quanto mais baixa for a taxa de actualização utilizada e será tanto mais justificável quanto maior for a sua TIR.

$$TIR = i^* \text{ tal que } \sum_{k=0}^n \frac{R_k - C_k - I_k}{(1+i)^K} = 0$$

6.4.3 Período de recuperação do capital

Este é um critério em que prevalece o factor tempo. Com o Período de Recuperação do Capital (PRC) pretende-se medir o tempo que decorre entre a realização de investimento e a sua recuperação através da sua exploração. Assim, pode definir-se o PRC como o número de anos que, a uma dada taxa de actualização, se chega a um VAL nulo.

Se a taxa de actualização for igual à taxa de juro de mercado, o PRC representa o número de anos em que o projecto consegue regenerar os fundos utilizados, logo, liquidar todas as suas dívidas se tivesse sido totalmente financiado com capitais alheios. Este critério é portanto, aconselhado quando se suspeita ser curto o período de operação do projecto, quer seja por obsolescência dos equipamentos ou por qualquer outra razão.

Em termos práticos poder-se-á dizer que o PRC resulta da resolução da seguinte equação em ordem a t (tempo), conhecida a taxa de actualização (i):

$$\sum_{k=0}^t \frac{I_k}{(1+i)^K} = \sum_{k=c}^t \frac{R_k - C_k}{(1+i)^K}$$

Sendo I_k , C_k e R_k respectivamente os custos de investimento, os custos de exploração e as receitas do projecto, tal como foi anteriormente referido, ou seja, o PRC será o total de anos (t) necessário para que tal igualdade se venha a verificar.

6.5 Avaliação financeira do projecto

6.5.1 Dados relativos aos investimentos e custos de exploração

6.5.1.1 Investimentos

Os custos considerados no Quadro 6.1 foram obtidos com base em informação da Arkenol e consultas efectuadas aos fornecedores dos principais equipamentos. Foram igualmente consultadas algumas empresas prestadores de serviços no sector de construção civil e os investimentos no sector de produção de energia eléctrica foram estimados com base em investimentos aplicados na análise financeira de projectos de produção de energia a partir da biomassa florestal como por exemplo o projecto de Mortágua.

Neste projecto, todos os equipamentos em contacto com ácido têm de possuir uma protecção interna ou serem fabricados em Monel (níquel e cobre) para evitar a sua degradação progressiva por corrosão na presença de ácido e água.

Quadro 6.1- Custos de investimentos

Investimentos	€
Aquisição e preparação de terrenos	900 000
Rede de infra-estruturas para alimentação da água, gás, electricidade e colect. águas residuais	5 750 000
Edifícios e outras construções fabris e administrativas	6 500 500
Equipamentos para tratamento da matéria-prima, hidrólise, fermentação, recuperação do ácido, lenhina, gesso, dióxido de carbono, destilação, purificação e desidratação do etanol instalação e arranque	90 000 000
Equipamento para recuperação e tratamento de águas	100 000
Equipamento para recuperação, tratamento, enchimento e distribuição de dióxido de carbono	16 000 000
Equipamento para produção de vapor e energia eléctrica e tratamento de gases	20 000 000
Redes de energia e telefone	40 000
Instrumentação (não fornecidos com equipamentos)	75 000
Ar condicionado (Edifícios)	250 000
Equipamento e material de segurança	200 000
Vedação da área	35 000
Cortina arbórea, câmaras de vigilância	250 000
Ferramentas e utensílios	30 000
Material de carga e transporte	200 000
Equipamento Administrativo e social	150 000
Recrutamento, Formação e treino de pessoal	100 000
Investimento Total (€)	140 580 500

6.5.1.2 Custos de exploração

Os custos de exploração foram calculados com base na aquisição diária de 1500 toneladas de misturas de madeiras de eucalipto e pinheiro.(495000 t/ano).

O transporte do material lenhocelulósico até à instalação será efectuado por via rodoviária e/ou ferroviária dependendo da sua proveniência.

A unidade de produção será projectada para trabalhar com 30 trabalhadores efectivos, dos quais 15 em regime de turnos de 8 horas, durante 24 horas, 330 dias por ano, incluindo fins-de-semana e feriados. Os restantes 15 colaboradores (incluindo administrativos) irão trabalhar em regime normal de trabalho.

No Quadro 6.2, apresentamos uma previsão dos custos anuais de exploração.

Quadro 6.2- Custos anuais de exploração

Custos de exploração	€/ano
Custo da matéria-prima (resíduos florestais)	1 237 500
Transporte de matéria-prima	12 375 000
Custo do ácido sulfúrico e transporte para a instalação	79 000 000
Custo com cal	13 000 000
Custo com leveduras	1 050 000
Custo com água	1 980 000
Custo com energia eléctrica	772 200
Custo com pessoal incluindo encargos sociais	840 000
Custo administrativos	250 000
Custo de conservação e manutenção	350 000
Custo com produtos químicos (etar e laboratório)	560 000
Custos totais de exploração	111 834 700

6.5.1.3 Receitas geradas pelo projecto

As receitas geradas pelo projecto foram calculadas com base nas previsões seguintes:

- Produção de 51777 m³/ano de etanol a 99,5% e venda de 51000 m³ (ao preço de 500 €/m³. O restante corresponde a perdas na armazenagem e transporte.
- Produção anual de 39699 toneladas de dióxido de carbono e venda de 30000 toneladas em garrafas e contentores ao preço de 2650 €/t. O restante é consumido no laboratório e na rede incêndios da instalação.
- Produção anual de 20394 toneladas de gesso (CaSO₄) com 40% de humidade e venda de 15000 toneladas anuais ao preço de 1200 €/t. O restante corresponde a perdas ocorridas no processo de armazenamento.
- Produção de 5000 kWh de energia eléctrica e venda de 3500 kWh (27720MW/ano) para a rede publica. a 0.065 €/kWh. A restante (1500 kWh) é consumida na instalação.

6. Análise financeira do projecto

- Produção anual de 475,2 t/ano de cinzas que são distribuídas pelos agricultores locais. (não consideradas numa primeira fase como geradoras de receitas).

As receitas geradas pelo projecto, considerando os pressupostos descritos, são as que indicamos no Quadro 6.3.

Quadro 6.3- Previsão das receitas anuais geradas pelo projecto

Ano Expl.	Álcool Vendas (m3)	Receitas Anuais (€x1000)	Dióxido carbono Vendas (t)	Receitas Anuais (€x1000)	Gesso Vendas (t)	Receitas Anuais (€x1000)	Energia Eléct. Venda (Mw)	Receitas Anuais (€x1000)	Total Receitas (€x1000)
1	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
2	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
3	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
4	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
5	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
6	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
7	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
8	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
9	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
10	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
11	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
12	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
13	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
14	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
15	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
16	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
17	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
18	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
19	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8
20	51000	25 500	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	124801,8

6.5.1.4 Cálculo do valor actualizado líquido

Conhecidos os investimentos totais, os custos de exploração e as receitas, o valor actualizado líquido (VAL) é calculado com base no “Cash-flow” gerado pelo projecto após actualizado a uma taxa entre 6% a 20% para projectos com estas características.

6. Análise financeira do projecto

Admitindo que as variações dos fluxos monetários têm sofrido variações pouco significativas no tempo, considerou-se para actualização do “Cash-flow” uma taxa de 6%.

Considerando como tempo de vida do projecto 20 anos, o Cash-flow actualizado e o Cash-flow actualizado acumulado à taxa de actualização descrita (6%), correspondem aos valores que apresentamos no Quadro 6.4.

Quadro 6.4-Cash-flow actualizado e acumulado

Ano	Investimento (€)	Custos de Exploração (€)	Receitas (€)	Cash-flow (€)	Factor Actualiz	Cash-flow Actualizado (€)	Cash-flow Actualizado Acumulado (€)
0	-140 580 500	0	0	-140 580 500	1,00000	-140 580 500	-140 580 500
1	0	111834700	124801800	12967100	0,94340	12233113	-128347387
2	0	111834700	124801800	12967100	0,89000	11540673	-116806714
3	0	111834700	124801800	12967100	0,83962	10887427	-105919287
4	0	111834700	124801800	12967100	0,79209	10271158	-95648129
5	0	111834700	124801800	12967100	0,74726	9689771	-85958358
6	0	111834700	124801800	12967100	0,70496	9141294	-76817064
7	0	111834700	124801800	12967100	0,66506	8623862	-68193202
8	0	111834700	124801800	12967100	0,62741	8135719	-60057483
9	0	111834700	124801800	12967100	0,59190	7675207	-52382276
10	0	111834700	124801800	12967100	0,55839	7240761	-45141515
11	0	111834700	124801800	12967100	0,52679	6830907	-38310609
12	0	111834700	124801800	12967100	0,49697	6444251	-31866357
13	0	111834700	124801800	12967100	0,46884	6079482	-25786875
14	0	111834700	124801800	12967100	0,44230	5735361	-20051514
15	0	111834700	124801800	12967100	0,41727	5410718	-14640796
16	0	111834700	124801800	12967100	0,39365	5104451	-9536345
17	0	111834700	124801800	12967100	0,37136	4815520	-4720826
18	0	111834700	124801800	12967100	0,35034	4542943	-177883
19	0	111834700	124801800	12967100	0,33051	4285795	4107912
20	0	111834700	124801800	12967100	0,31180	4043203	8151115

Com os dados apresentados o valor actualizado líquido (VAL) do projecto (numericamente igual ao Cash - flow acumulado) é de 8 151 115 € (VAL > 0) o que significa que o projecto sob o ponto de vista financeiro é viável.

Nas condições apresentadas a taxa interna de rentabilidade do projecto é 6,3% e o período de recuperação do capital (PRC) é cerca de 18 anos.

Para terminar avaliou-se a possibilidade de aumentar as receitas do projecto através da venda das cinzas produzidas (475t/ano) para a agricultura (fertilizante agrícola) a 150 €/t. Verifica-se nesta situação um aumento do valor actualizado líquido de 2 883 883 € (11 034 998€-8 151 115€) e uma redução no período de recuperação do capital de cerca de 1 ano.

A representação gráfica do período de recuperação do capital (sem inclusão das receitas resultantes da venda das cinzas é a que apresentamos na Figura 6.1.

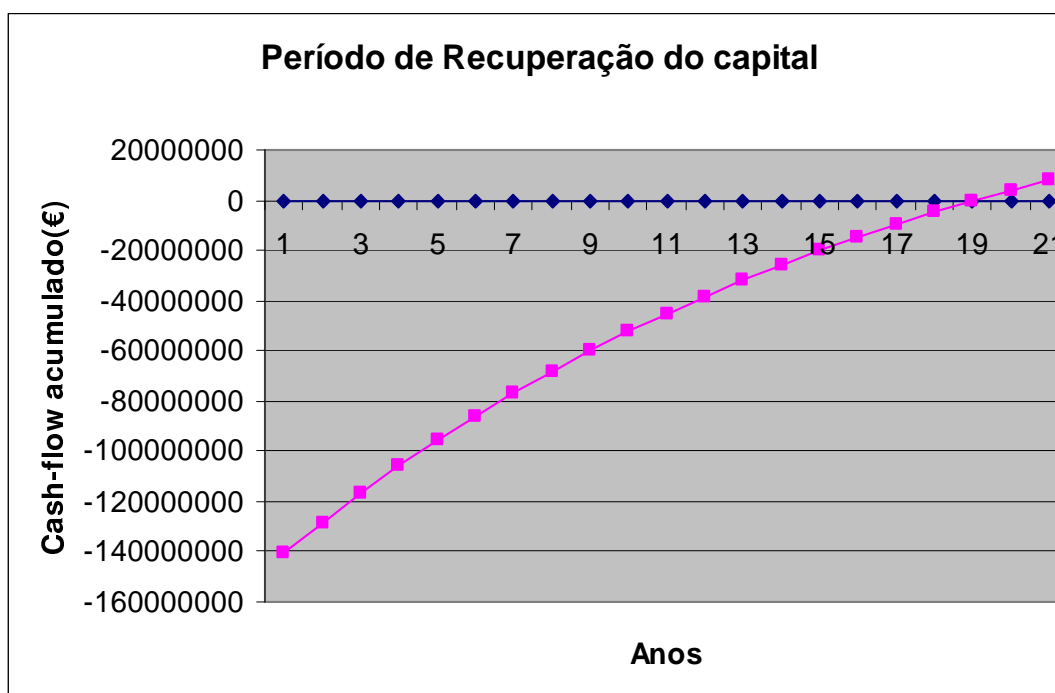


Fig 6.1-Período de recuperação de capital (PRC)

6.6 Análise da sensibilidade do projecto

Com a análise de sensibilidade pretende-se avaliar o comportamento do projecto em relação a algumas variáveis exteriores e/ou a diversas incertezas sobre as variáveis do próprio projecto. No primeiro caso, esta análise poderia incidir sobre a taxa de actualização utilizada, todavia como já estamos a utilizar a taxa mínima recomendada para este tipo de projectos ($r_a=6\%$), não faz sentido fazermos essa análise no projecto em estudo.

No que se refere às variáveis do próprio projecto e uma vez que os montantes dos custos de investimento, custos de exploração e receitas são previsionais, deverá ser analisada a sensibilidade do projecto a variações dos seus parâmetros mais sensíveis ou seja, aqueles cuja variação provoque maiores alterações sobre o “Cash-flow” e respectiva rentabilidade ou que comportem maior incerteza na sua determinação.

Atendendo às características do mercado nacional admite-se que não será possível alterar significativamente o preço de venda da energia e do dióxido de carbono. Nesta base consideram-se como pontos mais sensíveis deste projecto os seguintes:

- O preço de venda do etanol e gesso
- A venda das cinzas para fins agrícolas
- Redução em 5% dos custos de investimento e custos de exploração
- Aumento da eficiência de produção de energia eléctrica em 10%

Numa primeira fase foi avaliada a viabilidade do projecto a um preço de venda do etanol a 400€/m^3 e 450€/m^3 com e sem receitas resultantes da venda das cinzas e preços fixos para os restantes subprodutos e energia. Nestas condições o Cash-flow para o projecto varia entre -50 345 483 € e -18 213 301 € pelo que pode afirmar-se que nestas condições o projecto não é viável.

Em seguida determinou-se o “Cash-flow” do projecto com base na hipótese meramente teórica de aumento da eficiência da produção de energia eléctrica em 10% (venda de 30492 MW) com o preço de venda do etanol a 450€/ m³ e mantendo constantes os preços dos restantes subprodutos. Também nestas condições se verificou que o projecto não era viável (Cash-flow – 18 213 301€) .

Por último fez-se variar os custos de investimento e de exploração em 5% do inicialmente previsto. Nestas condições verificou-se que o “Cash-flow” do projecto é pouco sensível aos custos de investimento. Todavia quando se reduzem os custos de exploração o Cash flow do projecto e o período de recuperação do capital variam significativamente.

Reduzindo em 5% os custos de exploração e considerando um preço de venda do etanol de 400€/ m³ (não considerando as receitas da venda das cinzas) o projecto apresenta um “Cash - flow” de 431 209 € no início do 17 ° ano de exploração (PRC) e no final (20 anos) o “Cash-flow “é de 13 791 277 €. A taxa interna de rentabilidade para estas condições é de 7,1%.

Nos Quadros 6.5 e 6.6 apresentamos respectivamente, as receitas geradas anualmente e o “Cash-flow” actualizado e acumulado.

Na Figura 6.2 apresentamos a representação gráfica do período de recuperação de capital para as condições descritas.

Quadro 6.5- Previsão das receitas anuais geradas pelo projecto com redução de 5% nos custos de exploração

Ano Exp.	Álcool Vendas (m3)	Receitas Anuais (€x1000)	Dióxido carbono Vendas (t)	Receitas Anuais (€x1000)	Gesso Vendas (t)	Receitas Anuais (€x1000)	Energia Eléct. Venda (Mw)	Receitas Anuais (€x1000)	Total Receitas (€x1000)
1	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
2	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
3	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
4	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
5	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
6	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
7	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
8	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
9	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
10	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
11	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
12	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
13	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
14	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
15	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
16	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
17	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
18	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
19	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8
20	51000	20400	30000	79 500	15000	18000	27720	1801,8	119701,8

Quadro 6.6- Cash-flow actualizado e acumulado para as condições de redução de 5% nos custos de exploração

Ano	Investimento (€)	Custos de Exploração (€)	Receitas (€)	Cash-flow (€)	Factor Actualiz	Cash-flow Actualizado (€)	Cash-flow Actualizado Acumulado (€)
0	-140 580 500	0	0	-140 580 500	1,00000	-140 580 500	-140 580 500
1	0	106242965	119701800	13458835	0,94340	12697014	-127883486
2	0	106242965	119701800	13458835	0,89000	11978315	-115905171
3	0	106242965	119701800	13458835	0,83962	11300297	-104604873
4	0	106242965	119701800	13458835	0,79209	10660658	-93944215
5	0	106242965	119701800	13458835	0,74726	10057224	-83886991
6	0	106242965	119701800	13458835	0,70496	9487948	-74399043
7	0	106242965	119701800	13458835	0,66506	8950894	-65448149
8	0	106242965	119701800	13458835	0,62741	8444240	-57003910
9	0	106242965	119701800	13458835	0,59190	7966264	-49037646
10	0	106242965	119701800	13458835	0,55839	7515343	-41522303
11	0	106242965	119701800	13458835	0,52679	7089946	-34432356
12	0	106242965	119701800	13458835	0,49697	6688629	-27743728
13	0	106242965	119701800	13458835	0,46884	6310027	-21433701
14	0	106242965	119701800	13458835	0,44230	5952856	-15480845
15	0	106242965	119701800	13458835	0,41727	5615902	-9864943
16	0	106242965	119701800	13458835	0,39365	5298020	-4566923
17	0	106242965	119701800	13458835	0,37136	4998132	431209
18	0	106242965	119701800	13458835	0,35034	4715219	5146429
19	0	106242965	119701800	13458835	0,33051	4448320	9594749
20	0	106242965	119701800	13458835	0,31180	4196528	13791277

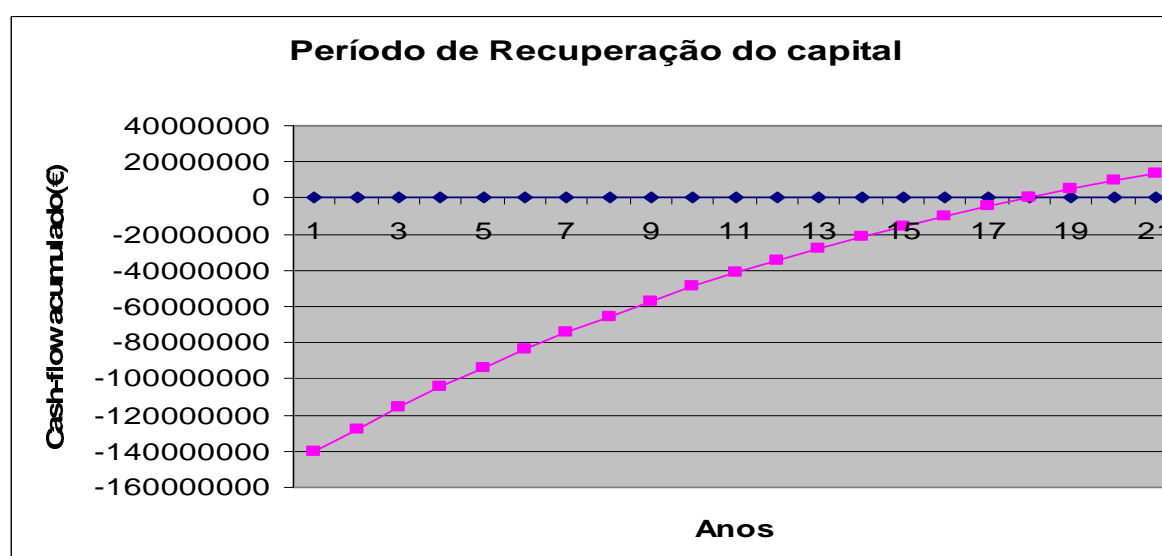


Fig. 6.2-Período de recuperação do capital (PRC)

6.7 Discussão dos resultados

Variações iguais ou superiores a 2% nos fluxos monetários, que originem taxas de actualização da moeda iguais ou superiores a 8% podem inviabilizar o projecto.

A viabilidade do investimento passa necessariamente pela venda da energia produzida a um preço mínimo de 0,065 kWh e da disponibilidade do mercado para aquisição dos subprodutos processuais aos preços definidos (incluindo cinzas).

A venda do etanol a 0,50 €/L é o preço que permite viabilizar o projecto com pequenas oscilações nos preços de venda dos subprodutos, nos custos de exploração e no preço de venda da energia eléctrica. Nesta situação o “Cash-flow” do projecto é de 8 151 115€, o período de recuperação de capital cerca de 18 anos e a taxa de rentabilidade 6,3%.

A redução de 5% nos custos de exploração a que corresponde o valor de 5 591 735 € apenas é possível após estabelecidas algumas parcerias e acordos de fornecimento de serviços com os fornecedores de produtos químicos (ácido sulfúrico e cal) e empresas de transportes das madeiras. Nesta situação o preço de venda do etanol poderá flutuar entre 0,40 €/L e 0,50 €/L com uma redução efectiva do período de recuperação do capital e taxa de rentabilidade do projecto entre 6,3% e 11,0%.

Os valores apresentados nos Quadros 6.5 e 6.6 indicam que com a redução de 5% nos custos de exploração a venda do etanol a 0,40 €/L origina um “Cash-flow” de 13 791 277 € e uma redução no período de recuperação de capital de cerca de 1 ano, com uma taxa de rentabilidade superior à primeira (7,1%). Em iguais condições e preço de venda do etanol a 0,50 €/L (com os restantes preços fixos) o “Cash flow” do projecto será de 72 287 875 €, o período de recuperação de capital de 11 anos e uma taxa interna de rentabilidade de cerca de 11%.

Outras alternativas passam necessariamente pela participação estatal ou privada com recurso a fundos perdidos, receitas da isenção do imposto sobre produtos petrolíferos proporcionais às quantidades de etanol adicionadas às gasolinas, financiamento do projecto com base no preço das quotas de dióxido de carbono e parcerias com fornecedores de serviços.

7. Conclusões

Neste trabalho efectuou-se em primeiro lugar o estudo da composição química da madeira de pinheiro (*Pinus pinaster*), eucalipto (*Eucalyptus spp*), misturas compósitas de madeira destas duas espécies florestais e misturas da madeira das duas espécies com cascas e polpa de maçãs e peras.

O objectivo central deste trabalho foi a transformação dos materiais descritos por hidrólise química, em substratos fermentescíveis pela “*Saccharomyces cerevisiae*” para produção de etanol (álcool etílico).

A selecção dos materiais utilizados resultou de um estudo intensivo das potencialidades do País em materiais agrícolas e florestais que permitissem desenvolver um trabalho que constitui-se uma verdadeira alternativa energética e ambiental aos combustíveis de origem fóssil consumidos nos meios de transporte em Portugal.

Os dados referentes à disponibilidade de materiais de origem agrícola e florestais apresentados neste trabalho (Introdução) permitiu-nos concluir que o País não dispõe de terrenos agrícolas com condições endofo-climáticas que possam garantir uma produção de cereais, milho ou frutas suficientes para as necessidades alimentares e para a produção de biocombustíveis. Como alternativas surgem actualmente com elevadas potencialidades as culturas de outras espécies agrícolas geneticamente modificadas tais como: diversos cereais, milho e a própria cana-de-açúcar.

Portugal, possui contudo, na sua floresta, um sistema de elevado valor sócio cultural e de elevada biodiversidade que, quando gerido de um modo sustentável, pode constituir uma alternativa a outros materiais na produção de biocombustíveis, motivo que nos levou a desenvolver este projecto com base nos materiais descritos.

Após caracterização físico-química dos materiais mais abundantes na floresta portuguesa (madeiras de pinheiro e eucalipto) e das misturas anteriormente referidas procedeu-se à sua transformação por hidrólise química em substratos ricos em açúcares que por fermentação foram transformados em etanol.

Os resultados obtidos conduziram-nos à necessidade de apresentar um projecto para uma unidade industrial que permitisse melhorar os rendimentos obtidos em etanol e minimizar a produção de alguns dos produtos secundários resultantes do processo produtivo.

Por fim foram efectuados alguns ensaios com misturas de gasolina não aditivada e aditivada com diferentes percentagens de etanol e avaliadas as alterações introduzidas na qualidade da gasolina pelo etanol.

A última fase do trabalho consistiu na avaliação financeira do projecto proposto e na análise da sensibilidade do projecto aos custos de investimento e exploração

Em relação às matérias-primas utilizadas verificou-se o seguinte:

- As madeiras de eucalipto são as que apresentam maiores teores em celulose e xiloses.
- As madeiras de pinheiro apresentam valores de celulose ligeiramente inferiores às madeiras de eucalipto mas, tal como este, constituem uma matéria-prima imprescindível para a produção de açúcares facilmente fermentáveis.
- As misturas compósitas dos materiais referidos apresentam teores em celulose muito próximos dos valores obtidos para o pinheiro e eucalipto. Estas misturas constituem os materiais mais facilmente disponíveis na nossa floresta.
- As misturas das matérias-primas lenhocelulósicas com excessos de produção agrícola de maçãs e peras ou com cascas destas e mostos resultantes das indústrias de produção de sumos revelaram que quando submetidas ao mesmo tratamento ácido, não constituem uma mais valia para o processo.
- Existindo a disponibilidade de frutas ou resíduos destas que possam ser utilizadas neste processo julgamos poder afirmar que o tratamento de hidrólise a efectuar (quando necessário) deverá ser efectuado em condições mais moderadas de concentração do ácido e temperaturas e no caso da polpa admite-se que poderá ser fermentada sem tratamento prévio de hidrólise.

Nas amostras testadas constatou-se que o rendimento do processo de hidrólise foi superior quando se utilizaram amostras de madeira de pinheiro. O rendimento do processo de hidrólise de madeiras de eucalipto e misturas de pinheiro e eucalipto foram em média muito próximos.

Nas misturas de madeiras de pinho e eucalipto com cascas e mosto de frutas o rendimento de hidrólise foi relativamente baixo. Admite-se que as diferenças de rendimentos entre as amostras de madeira de pinheiro e eucalipto e misturas possam ser explicados com base na diferença dos teores de pentosanas presentes na composição química do pinheiro e do eucalipto.

As madeiras de eucalipto com maiores teores de pentosanas na sua composição que as madeiras pinheiro, quando em meio ácido, originam maiores produções de furfural. Todavia, quer as madeiras de pinheiro quer as madeiras de eucalipto, quando aquecidas à pressão atmosférica na presença de ácido podem produzir furfural e hidroximetil-furfural devido à transformação de parte das pentoses e hexoses presentes na sua constituição.

No caso das misturas de materiais celulósicos com cascas e polpa de frutas as elevadas quantidades de Sorbitol quantificadas no substrato de hidrólise (embora presente na composição das maçãs) poderá em parte, ter resultado das agressivas condições de hidrólise utilizadas.

Por outro lado, a caramelização dos açúcares extraídos dos diferentes materiais durante o processo de hidrólise, arrefecimento e filtração à temperatura ambiente, podem explicar igualmente os baixos rendimentos obtidos nos ensaios de hidrólise.

Após a produção dos substratos ricos em açúcares fermentescíveis por hidrólise, eliminaram-se os sólidos presentes e efectuou-se à sua fermentação. O processo de fermentação alcoólica dos substratos em laboratório ou na indústria constitui a fase processual mais importante.

Neste trabalho foi avaliada a eficiência da levedura “*Saccharomyces cerevisiae*” na fermentação alcoólica da glucose presente num ensaio de controlo e da glucose, da manose e da frutose presentes em diferentes concentrações nos substratos de hidrolisados de madeiras de pinheiro, eucalipto, misturas destes materiais, e misturas de madeira de eucalipto com madeira de pinheiro com cascas e polpa de peras e maçãs.

Os resultados obtidos permitiram concluir o seguinte:

- A taxa de utilização dos açúcares fermentescíveis pela “*Saccharomyces cerevisiae*” é independente da concentração de leveduras adicionadas ao substrato.
- As taxas de utilização dos açúcares fermentescíveis dependem do tipo de substrato.
- No substrato de hidrolisado de pinheiro foi obtida a maior taxa de utilização.
- A menor taxa de utilização ocorreu no substrato de hidrolisado da mistura de madeira de pinheiro e eucalipto com casca e polpa de peras e maçãs.
- No ensaio de controlo obteve-se um valor médio entre a taxa de utilização do substrato no hidrolisado de madeira de pinheiro e de madeira de eucalipto.
- A eficiência do ensaio de fermentação e produção de etanol por unidade de massa de açúcar fermentescível no substrato de hidrolisado da madeira de eucalipto e no ensaio de controlo foram iguais, e superiores às obtidas com restantes substratos.
- A eficiência média dos ensaios de fermentação dos hidrolisados das misturas de madeiras de eucalipto e pinheiro e misturas destes materiais com cascas e polpa de frutas foram as que mais se aproximaram da eficiência obtida com o substrato de hidrolisado de madeira de eucalipto. A eficiência de fermentação do hidrolisado de madeira de pinheiro foi a mais baixa.

- O maior crescimento de biomassa por unidade de massa de açúcar fermentescível verificou-se nos substratos dos hidrolisados das misturas compósitas de madeira de pinheiro e eucalipto e no hidrolisado de madeira de pinheiro. A menor taxa de crescimento foi obtida com o substrato de hidrolisado de madeira de eucalipto.
- As maiores produções de glicerol foram obtidas nos substratos dos hidrolisados de madeiras de pinheiro e misturas de materiais e a menor com o substrato de madeira de eucalipto.
- Os maiores rendimentos em etanol (expressos em kg de etanol/100 kg de material) foram obtidos com o substrato do hidrolisado de madeira de pinheiro.
- O rendimento médio em etanol obtido com os substratos de hidrolisados das misturas de madeira de pinheiro e eucalipto e com o substrato do hidrolisado da madeira de eucalipto foi ligeiramente inferiores ao obtido com o substrato de madeira de pinheiro.
- Com a mistura compósita de madeiras de pinheiro e eucalipto com cascas e polpa de fruta o rendimento em etanol foi muito inferior aos restantes.

Por outro lado, considerando que parte dos açúcares metabolizados pelas leveduras são utilizados no seu crescimento e na produção de produtos secundários incluindo o glicerol, utilizamos os factores sugeridos pela “Energy Authority of New South Walles” no cálculo da estimativa de etanol produzido com cada um dos substratos e concluiu-se que os rendimentos obtidos em etanol foram inferiores aos previstos.

- Nos ensaios realizados admitiu-se que os baixos valores de etanol recuperados e os elevados valores de biomassa produzida (em alguns ensaios) fossem uma consequência das reduzidas concentrações em açúcares fermentescíveis presentes nos substratos, das elevadas concentrações de oxigénio no meio e da eventual presença nos substratos de compostos inibidores do processo fermentativo.

- No ensaio de fermentação do substrato de hidrolisado de pinheiro com uma concentração em açúcares fermentescíveis superior à dos restantes substratos admitiu-se que a baixa eficiência do processo fermentativo e consequentemente o baixo volume de etanol recuperado por unidade de massa de açúcares fermentescíveis, resultou do excesso de oxigénio no meio que favoreceu o crescimento rápido das leveduras em condições aeróbias (efeito Pasteur) inibindo o processo de fermentação em benefício da respiração.

Todavia, devido ao maior rendimento de hidrólise obtido com a madeira de pinheiro e consequentemente com a produção dum substrato com maior concentração em açúcares fermentescíveis foi com este material que se obtiveram maiores rendimentos em etanol por unidade de massa de material hidrolisado.

- Em resumo, pode concluir-se, que os rendimentos em etanol obtidos a partir de materiais lenhocelulósicos dependem da composição do material, do rendimento do processo de extracção dos açúcares presentes na sua composição (hidrólise) e das eficiências obtidas nos processos de fermentação.

A eficiência dos processos de fermentação dependem sobretudo da concentração e tipo de açúcares presentes nos substratos, da ausência nos substratos de compostos inibidores do processo fermentativo, do modo como os açúcares são assimilados pelos microrganismos seleccionados e das condições em que o processo é realizado e controlado.

As principais variáveis a controlar num processo fermentativo são: o pH do meio, a temperatura, a agitação do meio (teor de oxigénio) e o fornecimento dos nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos utilizados.

Para a produção de etanol à escala industrial, após efectuadas algumas pesquisas bibliográficas seleccionamos o processo patenteado sob o nome Arkenol, desenvolvido pela empresa americana Blu Fire em parceria com a Tennessee Valey Authority e com outros investigadores.

A aplicação da tecnologia utilizada no referido processo a misturas de madeiras de pinheiro e eucalipto conduziu-nos às conclusões seguintes:

- O procedimento de pré-tratamento e hidrólise do material com ácido é idêntico ao que foi utilizado no laboratório.
- No processo de fermentação é utilizada a bactéria *Zymomonas mobilis* geneticamente modificada com capacidade para efectuar simultâneamente a fermentação de hexoses e pentoses.
- O ácido utilizado nos diferentes passos de hidrólise é 95% recuperado e a utilização da lenhina e outros resíduos como combustível, são suficientes para produzir o vapor e a energia eléctrica necessária para o processo e para vender à rede pública.
- A eficiência global do processo é 80,7 % superior à eficiência obtida nos ensaios laboratoriais para o material utilizado.
- A unidade industrial quando projectada para processar anualmente 495000 toneladas de madeira de pinho e eucalipto produz 51777 m³ de etanol 99.5%. que permite aditivar com 5% de etanol, 56% do volume médio de gasolina EuroSuper 95 consumida em Portugal nos últimos 5 anos (1823411m³).

Os ensaios laboratoriais realizados com gasolina não aditivada e aditivada com etanol indicaram o seguinte:

- A adição de 5% de etanol às gasolinas permite aumentar em 0,7 unidades o número de octanas da gasolina (RON) sem necessidade de recursos a aditivos oxigenados de origem fóssil.
- A adição de etanol introduz melhorias significativas no processo de combustão devido ao aumento de 1,7 % (m/m) no teor em oxigénio da mistura com consequentes reduções significativas nas emissões para a atmosfera de monóxido de carbono e partículas.

Algumas estimativas indicam ainda que por cada tonelada de bioetanol utilizado se evita o lançamento na atmosfera de 1,44 toneladas de dióxido de carbono de origem fóssil.

- A volatilidade do combustível é alterada pela adição de etanol. Sendo uma característica que assume valores variáveis em diferentes períodos do ano, admite-se que seja necessário alterar os valores legalmente aceites, para os meses de Verão.
- As alterações introduzidas nas características Massa volúmica e Destilação não se mostraram relevantes face aos valores legalmente aceites.

A análise financeira do projecto indica-nos o seguinte:

- Ao preço de venda do etanol de 0.50€/L o projecto é financeiramente viável e apresenta uma taxa interna de rentabilidade de 6,3% para um período de recuperação de capital de 18 anos.
- O preço de venda do etanol é um preço competitivo com o preço de venda das gasolinas ao custo actual de produção das gasolinas (cerca de 0.65€/L).
- O projecto é muito sensível aos custos de exploração. Este facto leva-nos a admitir a possibilidade de redução do preço do litro de etanol para 0,40€/L após o estabelecimento de algumas parcerias com os fornecedores de produtos químicos e bactérias e com as empresas de distribuição das gasolinas no sentido de garantir a venda anual da produção prevista.

Por fim é importante referir que neste projecto são utilizados apenas 35,3% dos resíduos florestais disponíveis (1,4 milhões de toneladas anuais de acordo com os dados do INETI), o que nos leva a concluir que este projecto em paralelo com a aplicação de outras tecnologias de produção de energia descritas no âmbito deste trabalho, constituem um passo importante para o País conseguir não só respeitar os compromissos assumidos no âmbito do protocolo de Quioto, como avançar no sentido da sua independência energética dos combustíveis fósseis.

No que se refere especificamente à biomassa florestal conclui-se ainda, que, o seu aproveitamento para fins energético de forma sustentável passa necessariamente pela valorização das florestas através de um conjunto de acções que incluam podas e desbastes no momento certo, o aproveitamento das árvores em fim de via e o repovoamento das áreas abandonadas.

Outras medidas que podem ser tomadas no mesmo sentido passam pela introdução no fluxo dos resíduos florestais, dos resíduos com origem em explorações agrícolas (excedentes de produções agrícolas e outros) e ainda do papel e cartão não contaminado presente nos resíduos sólidos urbanos.

8.Referências bibliográficas

Abecassis, N. (2000). *Análise Económica e Financeira de Projectos*. 4ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

ADENE/INETI (2001). *Fórum Energias Renováveis em Portugal – Relatório Síntese*. Ed. ADENE/INETI, Lisboa. ISBN 972-8646-01-1.

ADENE/INETI (2002). *Fórum Energias Renováveis em Portugal - Uma Contribuição para os Objectivos de Política Energética e Ambiental*. Ed. ADENE/INETI, Lisboa. “ISBN 972-8646-05-4.

Alvárez, M. (1992). Efecto de la temperatura sobre la producción de alcohol en levaduras. II Seminário Internacional sobre Azúcar y derivados de la cana. Diversificación 92. Comunicaciones Cortas. Tomo I, p.120-122.

American Society for Testing and Materials (2007). *Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. Annual Book of ASTM Standards (section five). Volumes 5.01 a 5.05.

American Society for Testing and Materials (2007). *Standard Test Method for Water and Environmental Technology*, Annual Book of ASTM Standards. Volume 11.

Araújo, Q. (1969). Problema da Fermentação alcoólica Industrial. (T-2850 663.252.4) Instituto Nacional de Tecnologia. Rio de Janeiro. Brasil.

Arthur D. Little International, Inc. (1987). *Resíduos florestais para produção de energia em Portugal*. Ed. Tecninvest, SARL

Baptista, C. (2006). *Os biocombustíveis. Perspectivas para a sua produção e utilização*. Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra - Departamento de Engenharia Química. Coimbra. Process Systems Engineering. Agrotec 28 Janeiro 2006.

Barrier, J.W., Moore, M.R. & Broder, J.D. (1986). *Integrated production of ethanol and co-products from agricultural biomass*. Tennessee Valley Authority Biomass Program, Muscle Shoals, Alabama, USA.

Barros, C. (2000). *Decisões de Investimento e financiamento de Projectos*. 3ª Edição, Silabo (Ed.) Lisboa.

Belitz, D. & Grosch, S. (2004). *Food Chemistry* (3 rd revised Edition), ISBN 3-540-40818-5 (Soft cover), Springer –Verlag Berlin Heidelberg, N.York.

Berger, C. (2004). World Ethanol Production and Trade. A quantitative analysis. World Ethanol Conference, 5-7 November 2003. London. UK.

Bergeron, P. (1996). Environmental impacts of bioethanol, C.H.Wyman (ed.), Handbook on bioethanol : Production and utilization. Taylor & Francis, Washington DC, 163-178 pp.

Broder, J.D. & Barrier, J.W. (1988). *Producing ethanol and co-products from multiple feedstocks*. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama, for the International Summer Meeting of the American Society of Agricultural Engineers, Rapid City, S. D.

Broder, J.D., Barrier, J.W. & Bulls M. (1991). *Producing fuel ethanol and other chemicals from municipal solid wastes*. Tennessee Valley Authority Biotechnical Research Dept., Muscle Shoals, Alabama, Prepared for the International Summer Meeting of The American Society of Agricultural Engineers.

Campos. A. (1981). *Combustíveis Sólidos e sua utilização a curto prazo*. 1ª Jornadas Técnicas de Cerâmica. Figueira da Foz.

Carvalho, G.B.M., Ginóris, Y.P., Cândido, E.J., Canilha, L., Carvalho, W. & Almeida e Silva, J.B. (2005). Estudo do hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos. Revista Analytica, n.14:54-57.

Clean Fuels Development Coalition, Bethesda, MD (2007). *The ethanol fact book. A compilation of information about fuel ethanol.*

Comissão das Comunidades Europeias (COM) (2000) 769 *Livro Verde. Para uma estratégia Europeia de Segurança do Aproveitamento Energético.* Bruxelas, Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias (COM) (2001) 370. *Livro Branco. Política Europeia de Transportes no horizonte 2010.* Bruxelas, Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias (COM) (2001) 547 (a). Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu ao Conselho, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões, relativa a combustíveis alternativos para os transportes rodoviários e a um conjunto de medidas destinadas a promover a utilização de biocombustíveis. Bruxelas, Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias (COM) (2001/0265) (COD) (b). Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis nos transportes. Bruxelas, Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias (COM), (2001/0266) (CNS) (c). Proposta de Directiva do Conselho, que altera a Directiva 92/81/CEE, relativamente à possibilidade de aplicar uma taxa reduzida de imposto especial de consumo a certos óleos minerais que contêm biocombustíveis e aos biocombustíveis. Bruxelas, Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias (COM) (2004) 366 final. Comunicação da Comissão ao Conselho e ao parlamento Europeu. “A quota das energias renováveis na EU “– Relatório da Comissão nos termos do artigo 3 ° da Directiva 2001/77/CE – Avaliação do efeito de instrumentos legislativos e outras políticas comunitárias no aumento da contribuição das fontes de energia renováveis na EU e propostas de acção concretas .Bruxelas. Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias COM (2005) 628 final. Plano de acção Biomassa, Comunicação da Comissão. Bruxelas. Bélgica.

Comissão das Comunidades Europeias COM (2006) 105 final . Livro Verde: “Estratégia Europeia para uma energia sustentável, competitiva e segura. Bruxelas, Bélgica.

Comité Européen des Biocarburants (2003). Previsão para a produção de biodiesel em 2010, em França. Association pour le Développement des Carburants Agricoles. France.

Coombs, J. (1979). *Process and the Technology for Production of Liquid Transport Fuel*. Group Research Development (Tate&Lyle, Limited). CPL Press. UK.

Dale, B.E. & Holtzapplen, M. (1989). Technical summary of ammonia freeze explosion. Report Dept.Chem.Eng.(unpublished). Texas University. USA.

Decreto-lei nº 178/2003 de 5 Agosto. Limitações às emissões para a atmosfera de poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.

Decreto-lei nº 235/2004 de 16 Dezembro Anexo I. Especificações para combustíveis líquidos.

Derrickson, W.B. & Fowler D.E. (1992). *Ethanol from biomass technology*. Pacific International Center for High Technology Research. USA.

Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks. NREL (2000)/tp 580-28893 .Technical report .Department of agriculture and department energy . USA.

Direcção Geral da Energia (2002). Centros de Estudos em Economia da Energia dos Transportes e do Ambiente. ISBN 972-8268-24-6 . Ministério da Economia. Lisboa.

Direcção Geral de Recursos Florestais e Aquícolas (1966). Inventário Florestal. Tabelas de volumes de produção. Lisboa.

Direcção Geral de Recursos Florestais e Aquícolas (1994-2006). Incêndios Florestais. Relatórios. Lisboa.

Direcção Geral de Recursos Florestais e Aquícolas (2001). Inventário Florestal Nacional (1995-1998). 3ª Revisão. Lisboa.

Direcção Geral de Recursos Florestais e Aquícolas (2006). Evolução das áreas florestais ardidas em Portugal. Documento provisório. Lisboa.

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho (2001/77/CE). Directiva relativa à promoção da energia eléctrica produzida a partir a partir de fontes de energia renováveis. Bruxelas. Bélgica.

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho (2003/30/CE). Directiva relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis.Bruxelas. Bélgica.

Duran, C. Y.(1985). "*Calor de Combusion de Biomassas*". Ingeniería Química. Junio.

Empresa Geral do Fomento (1981). Tratamento Energético das Actividades Arbóreo-Arbustivas e Florestais. Direcção Geral de Energia. Lisboa.

Energy Authority of New South Walles (1986). *N.S.W.Sugar cane to Fuel Ethanol*. Feasibility study, ISBN 0-7305-2799-9. Sydney. Austrália.

Estatísticas Agrícolas (2004). Instituto Nacional de Estatística.ISBN 972-673-796-6.Lisboa.

Estatísticas da Produção Industrial (2003). Instituto Nacional de Estatística. ISBN 972-673-770-2. Lisboa.

Europeam Commission; Directorate (1994) EUR 15647. *Biofuels, Application of biologically derived products as fuel or additives in combustion engines*. General XII. Science, Research and Development; Agro-Industrial Research Division. Bruxelas. Belgica.

Farone,W.A. & Cuzens.J.E. (1998). *Method of Producing Sugars Using Strong Ácido Hydrolysis of Cellulosic and Hemicellulosic materials*. USA.

Fengel, D. & Wegener G. (1989). *Wood Chemistry, ultrastructure, reactions*. 602 p.p. N.York. USA.

Fessenden, J.R. & Fensenden, S.J. (1990). *Organic Chemistry*. ISBN0-534-12252-3. Brooks/Cole Publishing Company. Pacific Grove. Califórnia. USA.

Franco, A. & Giannini, N. (2005). *Perspectives for the use of biomass as fuel in combined cycle power plants*. Thermal Sciences. pp.163-177. USA.

Franco, C. (2001). *Biomassa e Bioenergia*. Workshop Internacional- Economia, Mercados e Oportunidades. ISA. Lisboa.

Franco, C. (2002). *Gasificação de biomassa com vapor em leito fluidizado*. Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de investigador auxiliar. INETI. Lisboa.

Franco, C., Gulyurtlu, I., Azevedo, P. & Cabrita, I. (1998). *Biomass for energy and industry: Fluidised bed gasification of eucalyptus grown under different fertilization conditions*. 10th European Conference and Technology exhibition. pp. 1769-1772. Wurzburg. Germany.

Franco, C., Gulyurtlu, I., Azevedo, P. & Cabrita, I. (2002). *The study of reactions influencing the biomass steam gasification process*. INETI-DEECA. Lisboa.

Fuel from farms a guide to small-scale ethanol production (1980). Department of energy. Washington DC. USA.

Galbe, M., Zacchi, G. (2002). *A review of the production of ethanol from softwood*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 59: 618-628.

Gaiolas, C., Duarte, A.P., Simões, R.M.S. & Belgacem. N. (1999). *Optimização das condições de hidrólise ácida para a determinação de açúcares na madeira*. 3º Encontro Nacional de Química Orgânica. Covilhã.

8.Referências bibliográficas

Gaston, C. & Coronado (1986). *Propriedades químico físicas de los residuos lignocelulosicos*. ICIDCA.

Goes, E. (1976). "Os eucaliptos". Centro de produção florestal. Portucel.

Goldstein.I.S.(1981). *Organics Chemicals from Biomass*. CRC Press, Inc.,Boca Raton, Florida, USA.

Goldstein, I.S. (1992). *An improved process for converting cellulose to ethanol*. Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI). Atlanta GA. USA.

Gomes, F. (1982). *Análise das potencialidades produtivas dos povoamentos de Pinheiro Bravo*. Administração Florestal de Gouveia. Viseu.

Grassi, G. (1989). *Biomass for Energy and Industry*.5th E.C. Conference ,9-13 October , Vol.II,pp. 2489-2496. Lisboa.

Grethlein, H.E. & Dill, T. (1993). *The cost of ethanol production from lignocellulosic biomass*. Agricultural Research service under Specific Cooperative. Final report. Department of Agriculture. Agreement nº58 -1935-2-050. USA.

Gunasekaran, P, Karunakaran T. & Kasthuribai, M.(1986). *Fermentation pattern of Zymomonas mobilis strains on different substrates*. Department of microbial technology.School of Biological Sciences . Madurai Kamaraj University, India.

Hall, J, Saeman, J & Harris, J. (1956). Wood Saccharification. An international review of forestry and forest products. FAO- Technical panel on wood chemistry. Unasyuva vol.10.

Harris, E. (1949). *Advances in Carbohydrate Chemistry*.Vol. IV, Academic Press, Inc, New York. USA.

Hartfiel, S. & Hester, R. (1993). *Separation of acid and sugar by ion exclusion chromatography, an application in the conversion of cellulose to ethanol*. First Biomass Conference of the Americas. Burlington. Vermont. pp 1078-1083.

Heuvel, V. (1996). *Biomass for energy and the environment*: Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference. Copenhagen, Denmark. p 37-41.

Hon, D. & Shiraishi, N. (2000). *Wood and Cellulosic Chemistry*. (2th Ed.). ISBN 0-8247-0024. 905 pp. N.York. USA.

Indicadores Estatísticos Gerais (2003 a 2006). Instituto Nacional de Estatística. Lisboa.

Instituto Nacional de Estatística (2004/2006). *Boletins Mensais da Agricultura, Pescas e Agro-Industrias*. Lisboa

Iranmahboob, J., Nadim, F., Monemi, S. (2002). *Optimizing acid-hydrolysis*: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. *Biomass and Bioenergy* 22:401-404.

Jeffries, W. & Shi, N. (1999). *Genetic engineering for improved Xylose Fermentation by Yeasts*. Forest Products Laboratory. Institute for Microbial and Biochemical Technology. Madison. USA.

Jerger, D.E., Dolenc, D.A. & Chynoweth, D.H. (1982). *Bioconversion of Wood Biomass as a Renewable Source of Energy*. Biotechnology Bioengineering Symposium, Illinois, (12):33-248.

Jerger, D.E., Dolenc, D.A. & Chynoweth, P. (1982). *Biogasification of Wood Biomass Energy from Biomass and Waste*, VI,341-367, Lake, Buena Vista FL.

Le Baromètre des Biocarburants (2005). *Production de Biodiesel, Ethanol et ETBE dans L' Union Européenne*. EurObserv'ER 39. *Systemes Solaires n° 167*. France.

Martinez, E. (2000). *Influência do pH e do arejamento na produção de glicerol por Saccharomyces cerevisiae em fermentação submersa*. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. Brasil.

McCloy, B.W. & O'Connor, D.V. (1998). *Wood–Ethanol*. A BC Value Added Opportunity. BC,Ministry of Environment. Canada.

McCloy, B.W. & O'Connor, D.V. (1999). *Wood–Ethanol*. Opportunities and Barriers.Forest Sector Table. Canadá.

Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas (2006). *Estratégia Nacional para as Florestas*. Direcção Geral dos Recursos Florestais. Lisboa.

Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas (2005). *Biomassa e energias renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas*. Direcção Geral dos Recursos Florestais. Lisboa.

Miranda, I. (1989). *Estudo da utilização da biomassa florestal como fonte de produtos químicos e energia através de processos químicos e biotecnológicos*. Tese de mestrado em biotecnologia. I.S.T. Lisboa.

Miranda, I., Tomé, M. & Pereira, H. (2003). *The influence of spacing on wood properties for Eucalyptus globulus Labill pulpwood*. Appita J., vol.56 nº2.

Miranda, I. & Pereira, H. (2002). *Variation of pulpwood quality with provenances and site in Eucalyptos globules*. Centro de estudos florestais. ISA. Lisboa.

Morais, J.C.B (2002). *Cultura de Sorgo Sacarino para produção de biomassa e energia*. Provas de Aptidão Pedagógica e capacidade científica. Ttrabalho de síntese. GDEH-FCT-UNL Monte da Caparica. Lisboa.

Morais, J.C.B (2003). *Fermentation (Ethanol)*. IMES –Master on Bioenergy and Environment .Texto de apoio.(Module nr 2.7.2). Biomass energy conversion technologies (biological). GDEH-FCT-UNL Monte da Caparica. Lisboa.

Moreira, R., Vanin, R. & Goldenberg J. (1979). *Energy balance for the production of ethyl and methyl alcohol*. Workshop on Fermentation alcohol for use as fuel and chemical feed stock in Developing Countries. Vienna Austria. 26-30 March.

Nanguneri, R. & Hester, D. (1990). *Acid/Sugar separation using ion exclusion resins*. A process Analysis and Design, "Separation Science and Technology". Vol 25, Nº 13-15, 1990 pp 1829-1842.

Nelson, C.R. & Courter, M.L. (1954). Ethanol by hydration of ethylene. Chem.Eng.Prog.50: p 526-532.

Neureiter, N., Danner, T. & Braun, R. (2000). *Dilute acid hydrolysis of softwood chips for production of hemicelluloses sugars*. Department of Environmental Biotechnology, Institute for Agrobiotechnology, Tulln, Austria.

Niessem, J.J. (2000). Production of ethanol from biomass for energy purposes. Proceedings of symposium biomass: combustion, gasification, fermentation, pyrolysis. Utrecht, Netherlands.

Oliveira, A., Pereira, J. & Correia, V. (2000). *A Silvicultura do Pinheiro Bravo*. Centro Pinus. ISBN 972-98308-2-7. Lisboa.

Oliveira, J.F.S. (1971). *Análise Química de Madeiras Tropicais*. Revista Ciências Agronómicas. Lourenço Marques. vol. 4(3), Série B .pp. 1-32. ISA. Lisboa.

Oliveira, J.F.S. (2003). Textos de apoio distribuídos no curso IMES. Master on Bioenergy and Environment .GDEH-FCT-UNL. Monte da Caparica. Lisboa

Oliveira, J. F.S. (2005). *Energias Renováveis em Portugal e na Europa*. 2 th Opened Spring Seminar. FCT/UNL. Monte da Caparica. Lisboa.

Oliveira, J.F.S. (1999). *Bioquímica Geral*. Manual de Estudo. ISBN 972-96014-5-3. Distribuidora Editora VRAL, Lda, Lisboa.

8.Referências bibliográficas

Olz, S., Simims, R. & Kirchner, N. (2007). Contribution of Renewables to Energy Security. Renewable Energy Unit. OECD/IEA.

Pais, S. & Barroso, J. (1999). *A Célula Vegetal*. In *Biologia Celular e Molecular* (Carlos Azevedo, Ed.) pp. 445-459. Lidel Edições Técnicas. Lisboa.

Philippidis, G.P., & Smith, T.K. (1995). Limiting factors in the simultaneous saccharification and fermentation process for conversion of cellulosic biomass to fuel ethanol. *Appl.Biochem. Biotechnol.* 51/52:117-124.

Paul, J.K. (1979). Ethyl alcohol production and use as a motor fuel. Noyes Data Corporation, New Jersey.

Pinto, F., Gulyurtlu, I., Costa, P. & Cabrita, I. (1999). Aproveitamento energético de resíduos. 2ª Jornadas Tecnológicas – A Engenharia Química e o Desenvolvimento Sustentável. INETI. Lisboa.

Pinto, G., Costa, I. & Cabrita, I. (1993). Inventory of Biomass to fuel Bio-Electricity Plants. INETI. Lisboa.

Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas (versão preliminar) (1999). Ministério da agricultura, do desenvolvimento rural , das pescas e do ambiente – Junho. Lisboa

Prakash, C.B. (1972).”A review of wood waste burning”.Pulp and paper magazine of Canada. Technical paper T 170 Vol 173 nº7 July.

Protocolo de Quioto à Convenção (1997). Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas. (1997.12.11).

Rego, F. (2001). *Florestas Públicas*. ISBN 972-95702-6-4. Lisboa.

Regulamento Geral Agrícola (1999). Instituto Nacional de Estatística. Lisboa.

Reith, J., Veenkamp, M. & Ree, R. (2000). *Co-production of bio-ethanol, Electricity and heat from biomass Wastes*. ECN, Nedalco, ATO contribution to the first European Conference on Agriculture & Renewable Energy. RAI. Amesterdam. Netherlands.

Resolução do Conselho de Ministros nº 154/2001. *Aprovação do Programa E4*. Eficiência Energética e Energias Endógenas, objectivos e medidas (2001/10/19). Lisboa.

Resolução do Conselho de Ministros nº 171/2004. *Programa de actuação para reduzir a dependência de Portugal em relação ao petróleo*. Medidas para o sector energético, sector dos transportes e sectores industriais. (2004/11/25). Lisboa.

Rosa, F. (2005). *Biodiesel*. “Uma Alternativa Viável aos Combustíveis Tradicionais”. Workshop Biodiesel. (2005/05/20). Oeiras. Lisboa.

Saeman, J., Andreasen, A., Locke, E. & Dickerman, G. (1945). *Production of Wood Sugar in Germany and its Conversion to Yeast and Alcohol*. U.S. Dept.Com. Off. Pub. Bd.Rept.7736, Wash.D.C. USA.

Savard, J., Besson, A. & Morize, S. (1954). *Analyse chimique des bois tropicaux*. Nogent-sur-Marne, C.T.F.T., 191 p. (Publ.du C.T.F.T. N°5).

Savard, J., Besson, N. & André, A. (1959). *Analyse chimique des bois tropicaux*. Tome II. Nogent-sur-Marne, C.T.F.T., 250 p.

Seminário Internacional Novas Energias (2006) –Comunicações.Nercab (2006/04/03). Castelo Branco.

Sen, D.C. (1989). *Ethanol Fermentation*. Kitani, O. & Hall, W. (edt), Biomass Handbook. 254-270 pp. Gordon and Breach Science publ. New York. EUA.

Shleser, R. (1994). *Ethanol production in Hawaii*. Process, feedstocks and current economic feasibility of fuel grade ethanol production in Hawaii. Department of Business, Economic Development & Tourism, State of Hawaii. EUA.

Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. & Terpleton, D. (2006). *Determination of Sugars ,Byproducts, and Degradation products in Liquid Fraction Process Samples*. Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL.Colorado. USA.

Soderstrom, J., Galbe, M. & Zacchi, G. (2005). *Separate versus simultaneous saccharification and fermentation of two-step steam pretreated softwood for Ethanol Production*. Journal of Wood Chemistry and Technology, ISSN 027-3813.vol.(25)(nº3) p.187-202. Lund University. Sweden.

Sonnleitner, B., Kapelli, O. (1986). *Growth of Saccharomyces Cerevisiae is Controlled by Limited Respiratory Capacity Formulation and Verification of a Hypothesis*. Bioeng. 28: 927-937.

Suárez, G. (2002). *Alternativas tecnológicas para la Producción de Bioetanol mediante el uso integral de biomassa*. Jornadas Iberoamericanas de Biocombustiveis. Cartagena de Índias.

Taherzadeh, M.J. (1999). *Ethanol from lignocellulose: Physiological effects of inhibitors and Fermentation Strategies*. Thesis for the Degree of Doctor of Phylosophy, Department of Chemical Reaction Engineering,Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.

TAPPI Test Methods (1979). *Official test Methods and provisional test methods*.Technical association pulp and paper industry. Atlanta GA. USA.

TAPPI Test Methods (1991). *Official test Methods and provisional test methods*.Technical association pulp and paper industry. Atlanta GA. USA.

TAPPI Test Methods (1994-1995). *Official test Methods and provisional test methods*. Technical association pulp and paper industry. Atlanta GA. USA.

Tavares, Z. (2004). *Estudo e modelagem do processo de produção de etanol por levedura amilolítica recombinante*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.São Paulo. Brasil.

Tosetto, M. & Andrietta, S. (2004). *Cinética de produção de Glicerol em processos de fermentação alcoólica utilizando diferentes matérias primas*. Faculdade de Engenharia Quinica (FEQ), UNICAMP. Brasil.

Tosetto, M. (2002). Influência da matéria -prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

Tratamento Energético das Actividades Arbóreo-Arbustivas e Florestais (1981). Empresa Geral do Fomento.Direcção Geral de Energia. Lisboa.

Vallander, A. (1996). *Swedish wood resources turned into bioethanol*. Eur Mot Biofuels Forum (2ª ed.). p.77-80.

Wang, M., Saricks, C. & Santini D. (1999). Effects of fuel ethanol use on fuel-cycle energy and greenhouse gas emissions. Center for transportation Research, Energy System Division, Argonne National Laboratory, Argonne,Illinois USA. Report ANL/ESD-38.

Wenzel, J. (1970). *The acid Hydrolisis of Wood*. Chemical Technology of Wood. Academic press, New York. Chapter IV. p.p.157-252.

Wereko, C. & Hagen, B. (1966). *Biomass conversion and Technology centre for Energy and Environmental Development*. Accra. Ghana.

Williams, T. (2001). *Pyrolysis Treatment of Waste*. International Seminar on Waste Thermal Treatments at High Temperatures. FCT. Monte da Caparica.pp 21-41.

Woods, J. & Hall, O. (1994). *Bioenergy for Development Technical and Environmental Dimensions*. FAO.London, United Kingdom. pp. 44-51, 52-57.

Wright, D. (1989). *Evaluation of enzymatic hydrolysis processes.*” Klass, L. (ed). Institute of Gás Technolgy, Chicago.pp.1247-1276.

Wright, D. & d`Agincourt, C. (1984). *Evaluation of sulphuric acid hydrolysis processes for Alcohol Fuel Production.* Biotechnology and Bioengineering Symposium nº 14. John Wiley and Sons (edit). New York. p p.105-123.

Wyman, C, Bain, Hinman, N. & Stevens, D. (1993). *Ethanol and Methanol from cellulosic biomass.*Renewable energy source for fuels and electricity. Island Press, Washington D.C.

Wyman, C. & Hinman, N. (1990). *Ethanol-Fundamentals of Production from Renewable feedstocks and use as a transportation fuel.* The Humana Press Inc.,24/25, pp.735-753.

Yancey, A & Kadam, L. (1997). *Biomass to Ethanol Facilyt.* Design, cost estimate, and financial evaluation. National Renewable Energy Laboratory, volume I. Northeastern California. USA.

Endereços eletrônicos:

<http://www.abengoabioenergy.com/bioethanol/index>

<http://www.arkenol.com>

<http://www.bcintlcorp.com/technology.htm>

<http://www.bluefireethanol.com>

<http://www.dbio.uevora.pt/jaraujo /biocel/glicolise.htm>

<http://www.dep.fem.unicamp.br>

<http://www.dft.gov.uk>

<http://www.dgf.min-agricultura.pt>

<http://www.dgrf.min-agricultura.pt/IFN/tabelas.htm>

<http://www.diram.gov.pt>

<http://www.distill.com/woodhydrolysis/woodprocess.html>

<http://www.distill.com/Woorld-Fuel –Ethanol-A&O-2004.html>

http://www.eere.energy.gov/biomass/abcs_biofuels.html

http://www.eere.energy.gov/biomass/concentrated_acid.html

http://www.eere.energy.gov/biomass/enzymatic_hydrolysis.html

http://www.eere.energy.gov/biomass/lignin_derived.html

http://www.eere.energy.gov/biomass/technology_evaluation.html

<http://www.energiasrenovaveis.com>

<http://www.eq.uc.pt/~ines/seminario/ciappq08.html>

http://www.ethanol.org/ethanol_research.html

http://www.ethanolindia.net/molecular_sieves.html

http://www.ethanolrfa.org/org/prod_process.html

<http://www.Europa.EU/ScadPLUS/printerversion/es/LVB127016B.html>

<http://www.fao.org/docrep/x5378 e 03.html>

<http://www.hawaii.gov/dbedt/info/energy/transportation/ethanol/studies/ethanol94.pdf>

http://www.ias.ac.in/currsci/jul10/articles_14.html

<http://www.Iccepimperial.ac.uk/research/bioenergygroup>

<http://www.icis.com/Articles>

<http://www.ifadec.min.agricultura.pt>

<http://www.ine.pt>

<http://www.iogen.ca/3000.html>

<http://www.mic.hawaii.edu>

http://www.min-agricultura.pt/Oportal/exTCNT/docs/Folder/Prot_temas/F_Agric

<http://www.ncga.com/ethanol/main/production.html>

<http://www.nile-bioethanol.org/resources.html>

<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42623.pdf>

<http://www.portalflorestal.com>

<http://www.pyne.co.uk>

<http://www.usc.es>

<http://www.Westbioenergy.Org/Reports/mm-ethanol.htm>

http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_version/fermentation_background